

d'Aix. Marseille 1974

N° d'ordre C.N.R.S. A.O.9549

THESE

présentée
A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

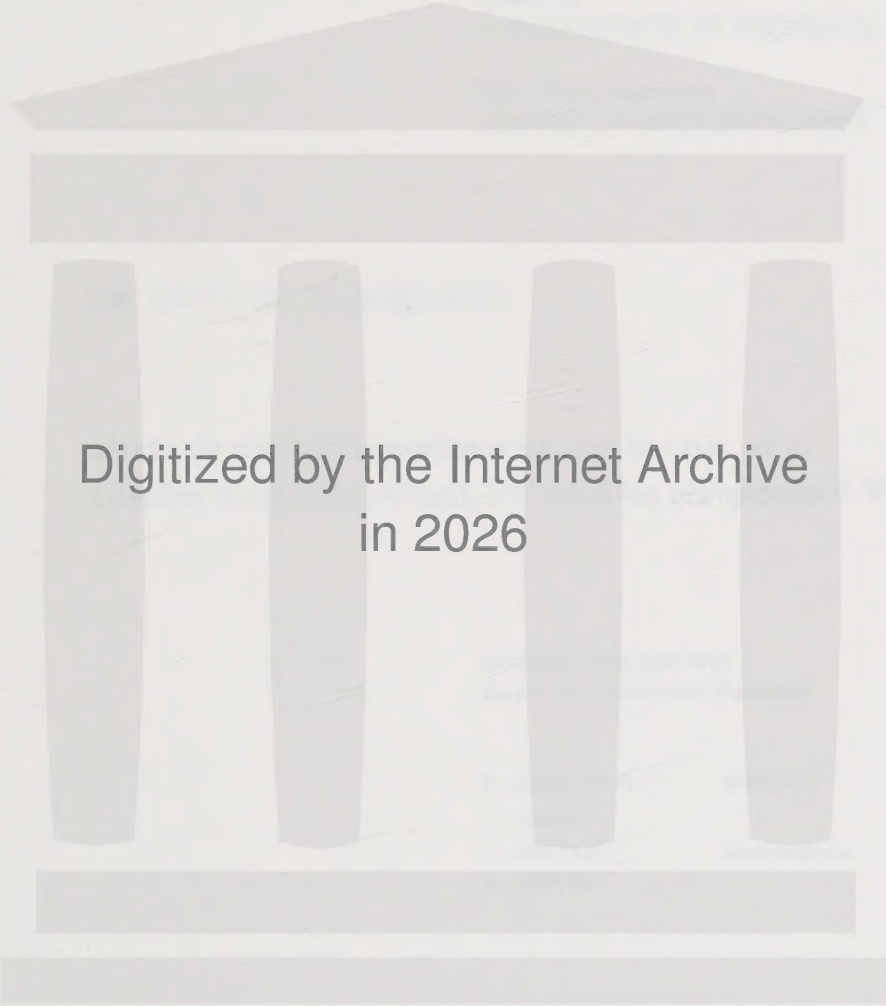
pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par Christian BLANCHARD

effets de contraintes uniaxiales sur la r.p.e. et le
spectre d'excitation d'ions $3d^5$ dans les composés II-VI

soutenue le 26 avril 1974
devant la commission d'examen

R. GUERMEUR	président
J. HERVE	
J. MATTIER	examineurs
J. WINTER	



THESE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549012_0018

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par Christian BLANCHARD

effets de contraintes uniaxiales sur la r.p.e. et le
spectre d'excitation d'ions $3d^5$ dans les composés II-VI

soutenue le 26 avril 1974

devant la commission d'examen

R. GUERMEUR

président

J. HERVE

J. MATTLER

J. WINTER

examineurs



UNIVERSITE de PROVENCE

(AIX-MARSEILLE I)

PERSONNEL ENSEIGNANT

(U.E.R. Scientifiques)

Professeurs titulaires

MM. BIZOUARD Michel	Physique
BLANCHARD André	Mathématiques générales
Mme BLANCHARD Christiane	Mathématiques
MM. BODIOU Georges	Mathématiques appliquées
BODOT Aubert	Chimie
BONNEAU Marcel	Mathématiques
CADILHAC Michel	Physique
CARPENI Georges	Chimie
CASAL Pierre	Mécanique rationnelle et appliquée
Mle CLARION Claire	Mécanique des Fluides
MM. DESNUELLE Pierre	Chimie biologique
DOUCET Yves	Physique
FAVRE Alexandre	Mécanique de l'atmosphère et météorologie
FEHRENBACH Charles	Astronomie
FOURES Léonce	Mathématiques
FRAISSE Roland	Mathématiques
Mme FURNESTIN Marie-Louise	Biologie animale
MM. GIRARDIE Adrien	Zoologie
GOUVERNET Claude	Géologie appliquée
HERVÉ Jacques	Electronique
HUGON Maurice	Psycho-physiologie
JULG André	Chimie théorique
LAFFITTE Marc	Chimie
MALE Damien	Physique
MANDELBROJT Jacques	Physique
MARCHIS-MOUREN Guy	Chimie biologique
MERIGOUX Roger	Physique industrielle

Professeurs sans chaire

MM. BOREL Fernand	Techniques mathématiques de la physique
BOUDET Roger	Mathématiques
Mle CATZIGRAS France	Géologie historique
Mle CHANDEBOIS Rosine	Biologie animale
M. COMBET Serge	Chimie
Mme DELACHE Solange	Mathématiques
MM. FEUGEAS Claude	Chimie
FOUGEREAU Michel	Biochimie
GILLET André	Mathématiques
GUENOCHÉ Henri	Mathématiques appliquées
GUERMEUR Robert	Physique
HALBWACHS Francis	Physique
HENNEQUIN Jacques	Electronique
MANUCEAU Jérôme	Mathématiques
MERDY Henri	Physique
Mle PICHENOT Mathilde	Biologie végétale
M. SARDA Louis	Biochimie
Mme SIRUGUE Madeleine	Physique
M. TACHOIRE Henri	Chimie

Maîtres de conférences

MM. BELAICH Jean-Pierre	Microbiologie
BENARROCHE Marcel	Physique
BENLIAN David	Chimie de coordination
CASALOT André	Chimie
CRESP Jean	Biologie animale
DELAAGE Michel	Biochimie
Mle DETRAZ Jacqueline	Mathématiques
MM. FARDOUX Gérard	Mathématiques
LAVAGNE André	Biologie végétale
MARTINET Bernard	Mathématiques
MOULINS Maurice	Biologie végétale
PUJOL Louis	Chimie
PUJOL Rémy	Psycho-physiologie
SOUBLIN Jean-Pierre	Mathématiques

MM. NAUDET Maurice	Chimie des corps gras
NEGRE Robert	Biologie végétale
SIMON Claude	Physiologie animale
SOURIAU Jean-Marie	Méthodes mathématiques de la physique
Mme TAXY Suzanne	Géologie historique
MM. VALENSI Jacques	Mécanique expérimentale des fluides
VISCONTI Antoine	Physique théorique

M. STREIFF Roland

Chimie

Chargé d'enseignement

M. DELEUIL Roger

Physique

Ce travail a été effectué pour sa plus grande partie à l'Université de Provence au Département d'Electronique que dirige Monsieur le Professeur J. HERVÉ. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour l'aide et les conseils qu'il m'a donnés tout au long de mes recherches.

Je remercie aussi Monsieur le Professeur J. MATTIER de l'accueil qu'il m'a toujours réservé lors de mes séjours dans son laboratoire.

Je suis très touché de l'intérêt que m'a toujours porté Monsieur J. WINTER et je le remercie vivement d'avoir accepté de participer au jury.

Monsieur le Professeur R. GUERMEUR a bien voulu présider le jury. Je tiens à l'en remercier tout spécialement.

Ces recherches ont été effectuées en étroite collaboration avec Messieurs D. BOULANGER, C. NAUD, R. PARROT du Laboratoire de Luminescence II de Paris VI et Monsieur A. LANDI du Département d'Electronique. L'esprit de franche camaraderie qui a régné pendant tout ce travail m'a été une aide et un encouragement constant. Je les en remercie et les assure de mon amitié.

Mes remerciements s'adressent également aux chercheurs du laboratoire et plus particulièrement à Messieurs A. DEVILLE et J.P. GAYDA.

Je remercie Madame A. CHAHINE ainsi que Messieurs G. PONCET et A. GARAU qui ont assuré avec goût et compétence la réalisation matérielle de ce mémoire.

Je tiens enfin à remercier l'équipe de Monsieur PAUTHENET du S.N.C.I. de Grenoble qui nous a permis d'y effectuer des expériences ainsi que Messieurs MACHORINE, VANDENBORGHE et VILLERMET pour la qualité des tailles et polissages de nos cristaux.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : GENERALITES SUR UN ION $3d^5$ DANS UN CHAMP CRISTALLIN DE SYMETRIE TETRAEDRIQUE	I-1
1 - RAPPEL SUR LES ETATS ENERGETIQUES DES DEFAUTS DANS UN CRISTAL	I-2
2 - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ETAT FONDAMENTAL D'UN ION PARAMAGNETIQUE	I-3
3 - ETUDE EXPERIMENTALE DES DIFFERENTS ETATS EXCITES D'UN ION	I-4
4 - STRUCTURE CRISTALLINE DU ZnS	
a) Structure parfaite	I-6
b) Fautes d'empilement	I-8
5 - NIVEAUX D'ENERGIE D'UN ION $3d^5$ EN SYMETRIE T_d	I-10
6 - DETERMINATION DES PARAMETRES SPECTRAUX A PARTIR DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	
a) Ion libre	I-12
b) Ion dans le cristal	I-12
7 - TRANSITIONS OPTIQUES	I-14
8 - ECHANTILLONS UTILISES	I-15

CHAPITRE II : EFFET DES PRESSIONS UNIAXIALES SUR LE NIVEAU 4E
D'UN ION $3d^5$ EN SYMETRIE TETRAEDRIQUE II-1

A - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA TRANSITION ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ DU Mn^{++}
DANS LES COMPOSES $A_{II} - B_{VI}$ II-3

1 - APPAREILLAGE II-3

2 - ECHANTILLONS DE ZnS : Mn II-4

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX POUR LE ZnS : Mn

a) $\vec{P} || [1\bar{1}0]$ II-5

b) $\vec{P} || [111]_w$ II-9

4 - EFFET DES PRESSIONS SUR LA RAIE A 21100 cm^{-1} DU ZnSe : Mn II-11

5 - EFFET D'UN CHAMP MAGNETIQUE INTENSE SUR LA RAIE A 21200 cm^{-1}
DU ZnS : Mn

a) Appareillage II-13

b) Résultats expérimentaux II-14

B - ETUDE THEORIQUE DE LA TRANSITION ${}^6A_1 \rightarrow \{{}^4E, {}^4A_1\}$ DU
 Mn^{++} DANS LES COMPOSES $A_{II} - B_{VI}$ II-17

1 - SEPARATION DES NIVEAUX 4E ET 4A_1 PAR LA COVALENCE

a) Méthode de calcul II-18

b) Calcul des énergies II-19

2 - DECOMPOSITION DU NIVEAU 4E DANS UN CHAMP CRISTALLIN DE
SYMETRIE T_d

a) Formalisme II-21

b) Calcul II-22

3 - INTENSITE EN LUMIERE NATURELLE

- a) Principe de calcul de probabilité de transition II-25
- b) Calcul des forces d'oscillateur relatives II-28

4 - EFFET DES CONTRAINTES UNIAXIALES

- a) Contraintes appliquées parallèlement à l'axe $[1\bar{1}0]$
 - α) Dédoubllement des niveaux II-30
 - β) Déplacement du centre de gravité II-34
 - γ) Forces d'oscillateurs relatives des raies en lumière polarisée II-36
- b) Contraintes appliquées parallèlement à l'axe $[111]_w$ II-39

5 - EFFET DES CONTRAINTES SUR LE ZnSe : Mn II-42

6 - EFFET DU CHAMP MAGNETIQUE SUR LE NIVEAU 4E DU ZnS : Mn EN SYMETRIE T_d II-43

7 - CONCLUSION II-46

CHAPITRE III : DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE
 SPIN-RESEAU D'UN ION $3d^5$ EN SYMETRIE T_d ET
 C_{3v} DANS L'ETAT FONDAMENTAL III-1

A - ETUDE EXPERIMENTALE III-3

1 - APPAREIL III-3

2 - METHODE DES MESURES III-5

3 - HAMILTONIEN DE SPIN III-7

4 - RESULTATS EN SYMETRIE TETRAEDRIQUE III-9

- a) Etude du manganèse dans la blende III-11
- b) Etude du fer dans la blende III-12

5 - RESULTATS EN SYMETRIE C_{3v}

- a) Hamiltonien de spin III-15
- b) Détermination du déplacement des raies au 2^{eme} ordre III-19

6 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

- a) Pression parallèle à l'axe c III-21
- b) Pression parallèle à OY III-22
- c) Pression appliquée dans le plan XOZ
 - α) $\vec{P}$ parallèle à l'axe [001] du cube III-24
 - β) $\vec{P}$ parallèle à l'axe [110] du cube III-26
- d) Précision des résultats III-28

B - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX III-30

1 - PRINCIPE DU CALCUL DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE SPIN-RESEAU III-32

2 - CALCUL DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE SPIN-RESEAU POUR LE Mn^{2+} ET LE Fe^{3+} DANS LE ZnS:Blende III-333 - CALCUL DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE SPIN-RESEAU POUR LE Mn^{2+} EN SITE AXIAL III-354 - RESULTATS POUR LE Mn^{2+} EN SITE AXIAL III-37

- a) Mécanisme Blume-Orbach III-38
- b) Autres mécanismes III-43
 - α) Processus Watanabe III-44
 - β) Processus Das-Orbach-Sharma III-44
 - γ) Interaction spin-spin III-45
 - δ) Influence des champs cristallins impairs III-45

5 - INFLUENCE DE LA PIEZO-ELECTRICITE SUR LA VALEUR DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE III-47

6 - CONCLUSION III-48

CONCLUSION

C-1

APPENDICES

- Appendice 1* - Variation du champ cristallin sous l'action
de déformations A-1-1
- Appendice 2* - Champ pair équivalent A-2-1
- Appendice 3* - Eléments de matrice intervenant dans le
calcul de l'effet Zeeman A-3-1
- Appendice 4* - Fonctions adaptées à la symétrie C_{3v} A-4-1
- Appendice 5* - Calcul des forces d'oscillateur pour les
transitions ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ et ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$ A-5-1

INTRODUCTION

Nous allons étudier des cristaux de type ZnS dopés par des ions de configuration $3d^5$. Ces substances ont diverses applications industrielles liées à leurs propriétés luminescentes comme les tubes à rayons cathodiques pour la télévision et les radars ainsi que les panneaux électroluminescents. Ces propriétés luminescentes justifient une étude tendant à caractériser de façon précise la structure des centres et leurs propriétés optiques et magnétiques.

Les travaux antérieurs ont consisté, en optique, à la détermination de spectres d'absorption (F.A. Kröger /1/) et à leur indexation (D. Langer et S. Ibuki /2/). T. Koda et ses collaborateurs /3/ ont étudié l'effet de pressions hydrostatiques sur les spectres d'émission et d'excitation du ZnS:Mn. V.V. Yremenko et Y.A. Popkov /4/ ont analysé les spectres d'absorption en soumettant le cristal à un champ magnétique intense.

En Résonance Paramagnétique Electronique, les mesures faites sur le ZnS dopé ont porté sur les paramètres de l'hamiltonien de spin (J. Schneider et col./5/) ainsi que sur la variation de ces paramètres sous une pression hydrostatique (W.M. Walsh /6/).

Pour notre part, nous avons fait une nouvelle étude du spectre d'excitation en soumettant le cristal à une contrainte uniaxiale ou à un champ magnétique intense. Ceci nous a permis de préciser l'attribution des transitions aux raies observées. Nous avons également étudié la modification du spectre R.P.E d'un ion $3d^5$ en site de symétrie tétraédrique ou axiale. Ces modifications peuvent s'interpréter à l'aide de coefficients qui relient soit le spin et la déformation, soit le spin et la contrainte. Ils seront appelés d'une manière générale coefficients "spin-réseau".

Dans le chapitre I nous rappelons des généralités concernant les niveaux d'énergie d'un ion $3d^5$ placé dans une matrice $A_{II} - B_{VI}$. Nous décrivons les expériences qui permettent d'atteindre les niveaux d'énergie de cet ion. Nous faisons ensuite un rappel des différentes structures cristallines du ZnS et ZnSe. Enfin nous décrivons l'apport de la théorie du champ cristallin à l'interprétation des spectres.

Le chapitre II est consacré à l'étude de la transition ${}^6A_1 \rightarrow \{{}^4E, {}^4A_1\}$ du Mn^{2+} dans le ZnS et le ZnSe. Ayant soumis le cristal à des perturbations externes (contraintes, champ magnétique), nous avons étudié les modifications provoquées sur les spectres d'excitation. En comparant les résultats expérimentaux et un modèle théorique nous avons montré que la transition observée provenait uniquement de la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$.

Le chapitre III concerne la mesure et l'interprétation des coefficients de couplage spin-réseau d'ions $3d^5$ à l'état fondamental. Nous avons alors observé le Mn^{2+} et le Fe^{3+} en site tétraédrique ainsi que le Mn^{++} en site axial. En plus des mécanismes envisagés par différents auteurs, nous avons étudié un nouveau processus qui fait intervenir la combinaison de la partie impaire du champ cristallin avec les déformations impaires. Dans notre cas nous montrons que cette dernière interaction est non négligeable.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR UN ION $3d^5$ DANS
UN CHAMP CRISTALLIN DE SYMETRIE TETRAEDRIQUE

Dans ce chapitre nous rappelons l'influence de l'environnement sur les niveaux d'énergie d'un ion paramagnétique placé dans un cristal. Nous signalons certaines méthodes qui permettent d'étudier les différents niveaux d'énergie de cet ion et de caractériser l'interaction de l'ion avec son entourage.

Une partie est consacrée à la structure de ZnS et des défauts qui existent dans le cristal.

Nous étudions enfin les niveaux d'énergie d'un ion $3d^5$ placé dans un site de symétrie tétraédrique et nous montrons comment on peut déterminer les différents paramètres caractérisant ces niveaux.

I - RAPPEL SUR LES ETATS ENERGETIQUES DES DEFAUTS DANS UN CRISTAL.

Nous considérons un cristal contenant une petite quantité de défauts ou d'impuretés. Nous supposons que les bandes de valence et de conduction du cristal pur sont suffisamment éloignées pour qu'elles n'interviennent pas dans l'étude des propriétés électroniques des défauts. Ces centres peuvent donner des spectres soit optiques, soit de Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) caractéristiques. L'étude de ces spectres nous renseigne sur les niveaux d'énergie du centre ainsi que sur son couplage avec son environnement.

Pour étudier le centre nous nous plaçons dans les deux approximations suivantes :

Tout d'abord l'approximation de Born-Oppenheimer qui implique que les mouvements électroniques et nucléaires sont traités séparément. Ensuite l'approximation harmonique qui revient à négliger les termes d'ordre supérieur à deux lors du développement de l'énergie des noyaux du centre en fonction des coordonnées normales de vibration du cristal.

On suppose enfin que dans la déformation de l'entourage, une seule coordonnée q intervient. Ceci est un modèle très simplifié qui rend cependant bien compte des phénomènes observés. Nous avons tracé sur la figure la l'énergie du centre dans deux états, l'un fondamental, l'autre excité, en fonction de cette coordonnée.

L'approximation de Frank-Condon consiste à admettre que les transitions optiques s'effectuent verticalement dans ce diagramme. Dans l'hypothèse d'un couplage fort entre électrons et phonons, la transition fait intervenir un changement dans le nombre quantique de phonons et il faut considérer tout le spectre de phonon du cristal. Le spectre optique n'est alors plus constitué d'une série de raies fines mais d'une bande large. On montre que le centre de gravité de cette bande correspond à la différence d'énergie ($E_f - E_o$) pour la bande d'absorption et à ($E_e - E_i$) pour la bande d'émission /1/.

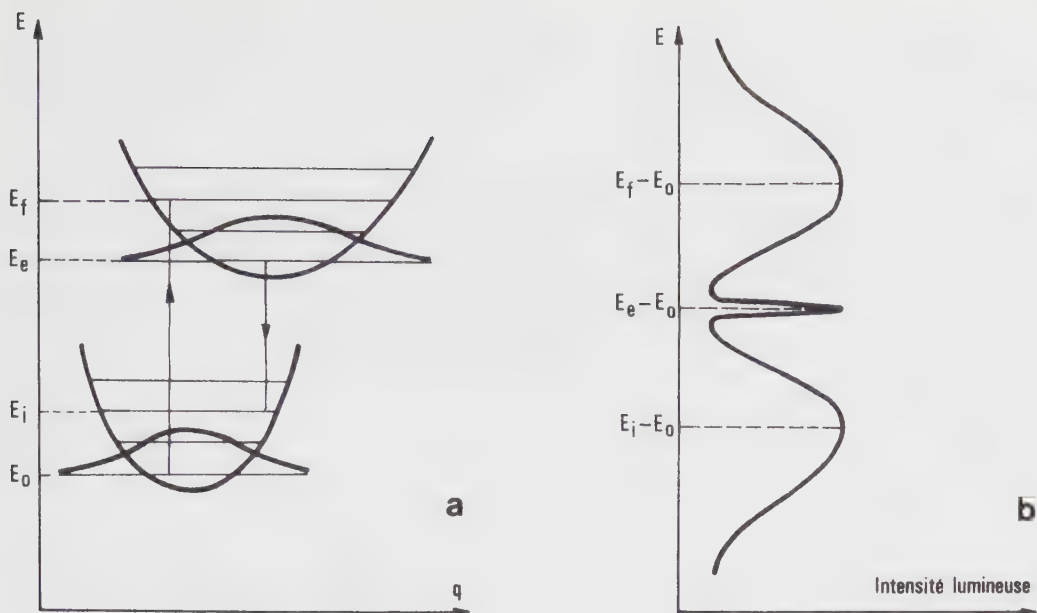


Fig. 1(a) - Représentation schématique du diagramme d'énergie pour un seul mode de vibration.

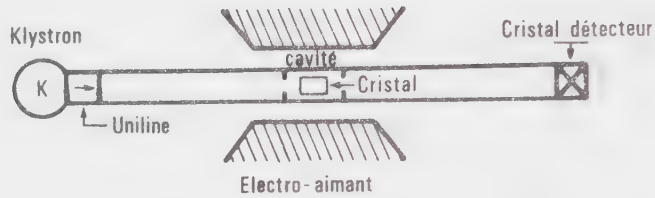
(b) - Position des bandes d'absorption et d'émission par rapport à la raie à zéro phonon.

Il existe une raie à zéro phonon lorsqu'il y a une probabilité non nulle pour que la transition se fasse sans excitation ou variation de mode de vibration. Celle-ci n'est ni élargie, ni déplacée par le transfert d'énergie au réseau. L'étude de sa structure et de son comportement sous une contrainte ou un champ magnétique peut nous renseigner sur la nature électronique du centre. La position de cette raie est la même en absorption et en émission (fig. 1b) et correspond à $(E_e - E_0)$.

2 - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ETAT FONDAMENTAL D'UN ION PARAMAGNETIQUE.

L'étude de l'état fondamental d'un ion paramagnétique se fait en utilisant la Résonance Paramagnétique Electronique. La méthode consiste à envoyer une onde hertzienne monochromatique sur un échantillon soumis à un champ magnétique continu. On fait varier la distance des niveaux Zeeman à l'aide du champ magnétique continu et on mesure les différentes valeurs du champ pour lesquelles les niveaux Zeeman de l'ion entrent en résonance avec l'onde incidente.

Le principe de la manipulation est exposé sur le schéma ci-dessous



3 - ETUDE EXPERIMENTALE DES DIFFERENTS ETATS EXCITES D'UN ION

Lorsque l'on peuple un niveau excités de l'ion, il peut retourner dans des états d'énergie plus faible soit en émettant une radiation lumineuse soit en relaxant de manière non radiative vers un niveau électronique de plus faible énergie. On constate qu'il est très rare qu'un niveau électronique situé au-dessus d'un autre niveau électronique émette de la lumière si leur distance est inférieure à $10\,000\text{ cm}^{-1}$ /2/. De ce fait, dans le cas des cristaux étudiés, seul le niveau excité de plus basse énergie émettra de la lumière et sera appelé niveau fluorescent (fig. 2)

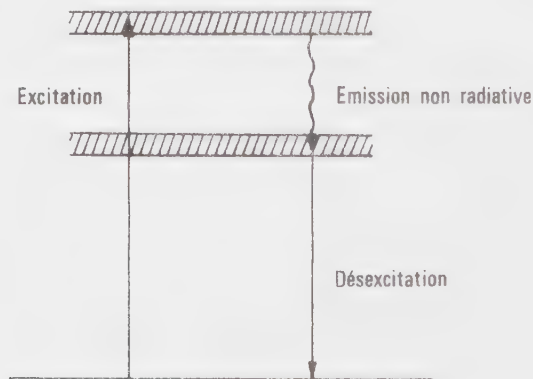


Fig. 1 - Excitation d'un niveau énergétique d'un ion placé dans un cristal et émission de lumière à partir du niveau

Nous avons étudié expérimentalement deux sortes de spectres : le spectre d'émission et le spectre d'excitation.

L'étude du spectre d'émission consiste à exciter le cristal en lumière complexe. On peuple les niveaux d'énergie plus élevés que le niveau fluorescent /3/. L'ion relaxe jusqu'à ce niveau et ensuite il y a émission lumineuse. On analyse alors, à l'aide d'un spectromètre la lumière émise par le niveau fluorescent. Ceci nous renseigne sur la structure de ce niveau. Le schéma de principe est décrit sur la figure 3.

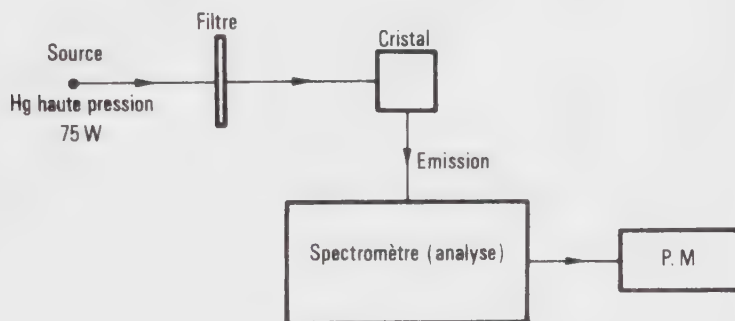


Fig. 3 - Montage permettant l'étude du spectre d'émission.

Le spectre d'excitation nous donne la structure des différents états excités. (voir fig.4)

On induit une transition entre le niveau fondamental et un niveau excité à l'aide d'une radiation monochromatique. L'ion perd de l'énergie et redescend sur le niveau fluorescent. On mesure, alors en fonction de la longueur d'onde de la lumière excitatrice, l'intensité lumineuse émise par le niveau fluorescent.

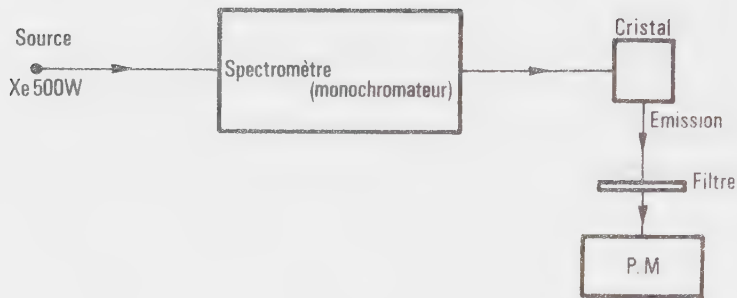


Fig. 4 - Montage permettant l'étude du spectre d'excitation.

4 - STRUCTURE CRISTALLINE DU ZnS

a) Structure parfaite

Le sulfure de zinc se présente principalement sous deux formes cristallines. Une forme cubique et une forme hexagonale. Il existe de plus de nombreuses formes polytypiques /4/.

La position des atomes pour la structure cubique est la suivante /5/(figure 5a)

Zn : 0, 0, 0 c.f.c

$$a_0 = 5,41 \text{ \AA}$$

S : 1/4 , 1/4, 1/4 c.f.c

Pour la structure hexagonale nous avons, dans la maille hexagonale (fig. 5b)

Zn : 0, 0, 0 ; 1/3 , 2/3 , 1/2

S : 0, 0, u ; 1/3 , 2/3 , u + 1/2

$$u = 3/8, \quad a = 3,811\text{\AA}, \quad c = 6,234\text{\AA}$$

La valeur de $c/a = 1,636$ est pratiquement égale à celle de la valeur théorique $\sqrt{8/3}$ de la structure hexagonale compacte.

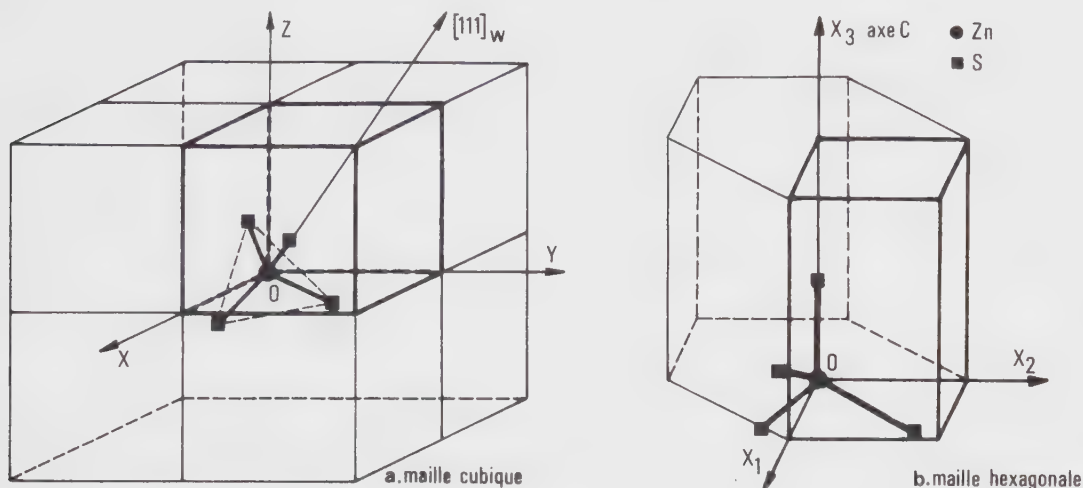


Fig. 5 - Positions relatives des atomes par rapport aux axes cristallins et représentation du tétraèdre formé par les premiers voisins.

a) Structure cubique - b) Structure hexagonale

Le ZnS est constitué par un empilement, selon l'axe $[III]_w$ ou c de doubles couches.

Les deux plans réticulaires qui forment la double couche se correspondent par une translation de $\sqrt{3}/8a$ selon l'axe d'empilement. L'un des plans est constitué d'atomes de Zinc et l'autre d'atomes de Soufre.

Considérons une telle double couche, que l'on notera A_α (A pour les atomes de Zn, α pour ceux de S). La double couche suivante B_β est telle que les atomes B occupent un centre de gravité sur deux des triangles équilatéraux formés par les atomes A.

La double couche suivante peut-être soit de type A_α soit telle que les atomes de Zn occupent les centres de gravité des triangles équilatéraux laissés libres par les atomes B, on la notera C_γ .

Toutes les formes cristallines du ZnS s'expriment par des séquences de ces doubles couches. Par exemple pour la wurtzite (hexagonale) la séquence est ... $A_\alpha B_\beta A_\alpha B_\beta$... , pour la blende c'est ... $A_\alpha B_\beta C_\gamma A_\alpha B_\beta C_\gamma$... , le polytype 4H a pour séquence ... $A_\alpha B_\beta A_\alpha C_\gamma$...

b) Fautes d'empilement

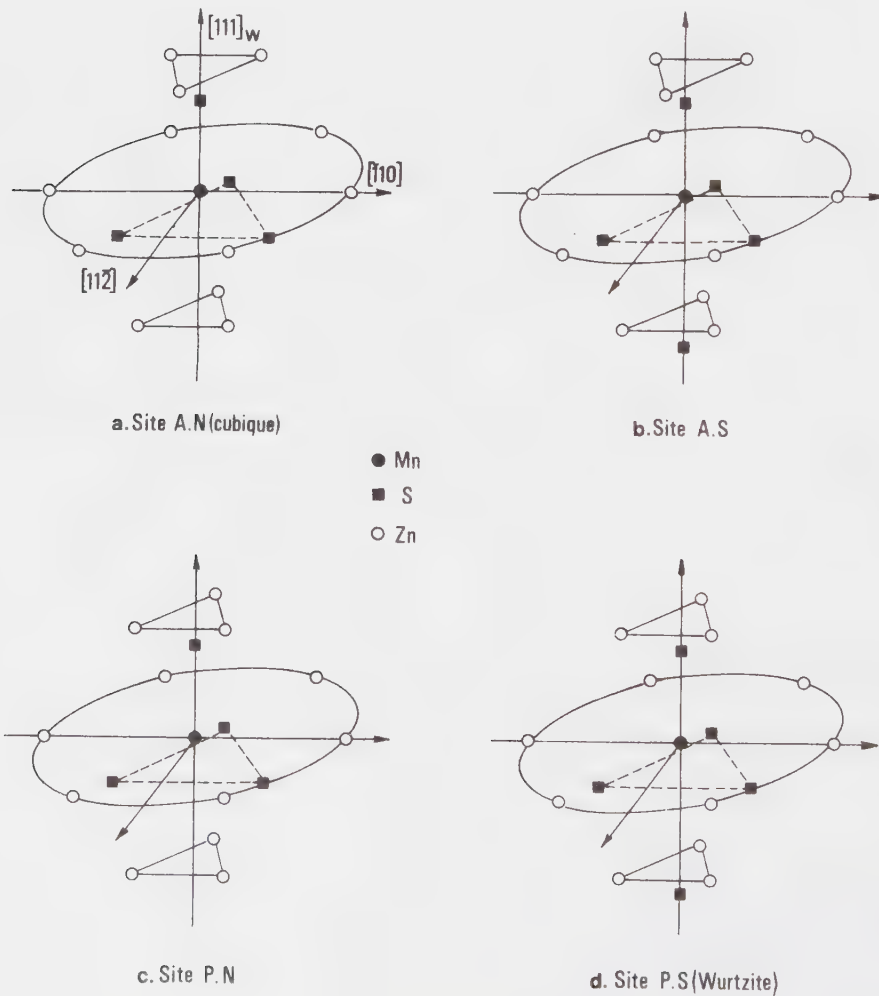


Fig. 6 - Disposition des premiers, seconds et troisièmes voisins du Mn pour les différents sites envisagés.

Quelle que soit la séquence d'empilement, les quatre plus proches voisins d'un atome quelconque forment un tétraèdre régulier. Six des douze second voisins appartiennent aux deux premières double couches de part et d'autre de la double couche de l'atome considéré. Nous dirons qu'ils forment un prisme si leurs doubles couches sont identiques ou un antiprisme si elles sont différentes. Pour les voisins suivants la sphère à considérer est de rayon $a\sqrt{25/24}$. Suivant la nature du site, cette sphère comprendra zéro ou un atome situé sur l'axe. Symbolisons un prisme par P, un antiprisme par A un troisième voisin célibataire par S et l'absence de troisième voisin célibataire par N. Si l'on ne considère que les trois premiers voisins les quatre possibilités de site sont les suivantes : AN, AS, PN et PS. Seul AN a pour symétrie T_d , celle des autres est C_{3v} . Ces sites sont représentés sur la figure 6.

Le site PS, caractéristique de la wurtzite n'apparaît de manière significative que dans des aiguilles ou de petites pastilles /4,6/. Les cristaux principalement cubiques seront constitués d'un empilement de deux séquences cubiques $A\alpha$ $B\beta$ $C\gamma$ et $A\alpha$ $C\gamma$ $B\beta$ séparées par une faute d'empilement (fig. 7a).

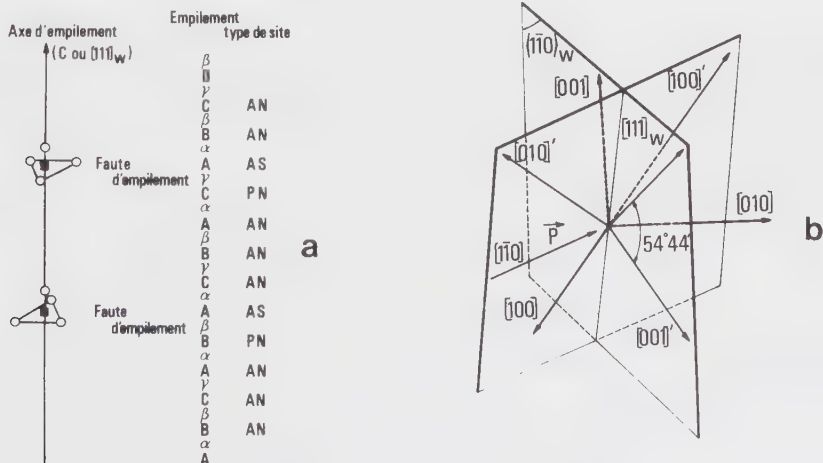


Fig. 7 - a) Fautes d'empilement dans un cristal de ZnS cubique maclé. On a représenté les premiers voisins d'un site AS. On voit que l'on passe d'un site à un autre en le tournant de 180° autour de l'axe d'empilement.

b) Représentation des deux systèmes d'axes cubiques l'un par rapport à l'autre.

Ces fautes sont réparties de manière aléatoire dans le cristal. Comme l'échange entre $B\beta$ et $C\gamma$ correspond à une rotation de $(2n+1)60^\circ$ autour de l'axe d'empilement et que celle-ci n'appartient ni au groupe de symétrie T_d ni au groupe C_{3v} , chaque possibilité AN, AS ou PN donnera en fait deux sites se correspondant par une rotation de 180° autour de l'axe de symétrie.

Nous avons représenté sur la figure 7b les axes des deux systèmes cubiques l'un par rapport à l'autre. La matrice de passage des axes $[100]'$, $[010]'$, $[001]'$ par rapport aux axes $[100]$, $[010]$, $[001]$ est :

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{2}{3} \\ \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & \frac{2}{3} \\ \frac{2}{3} & \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} \end{pmatrix}$$

5 - NIVEAUX D'ENERGIE D'UN ION $3d^5$ EN SYMETRIE T_d

L'étude des niveaux de configuration de l'ion libre ne fait intervenir que les corrélations électroniques. Lorsque cet ion est placé dans un cristal il subit l'influence du champ cristallin. Il faut alors, pour calculer les niveaux d'énergie de l'ion tenir compte à la fois des deux effets précédents. On peut envisager des cas où l'une des interactions est très supérieure à l'autre. On utilise alors une méthode de perturbation adaptée au problème.

Si l'énergie des corrélations électroniques est très grande devant celle du champ cristallin, on prend comme base d'états non perturbés celle des termes spectroscopiques. Le champ cristallin est alors considéré comme une perturbation. Ceci est appelé modèle du champ faible. La configuration de l'ion libre est décomposée en termes spectroscopiques notés ^{2S+1}L où L et S sont respectivement le moment orbital et le spin total de l'ion. Dans le cas de la configuration $3d^5$ nous obtenons un sextuplet, quatre quadruplets et onze doublets.

Si l'énergie du champ cristallin est très supérieure à celle des corrélations, on prend comme base d'états non perturbés, les combinaisons linéaires des fonctions d'ondes de la configuration. Ces combinaisons linéaires forment les bases des représentations irréductibles du groupe de symétrie du champ cristallin. Les corrélations électroniques forment alors la perturbation. Ceci est appelé modèle du champ fort. Ainsi pour une configuration d'électrons d placés dans un champ cristallin de symétrie tétraédrique, on utilise les orbitales t_2 et e qui forment une base des représentations irréductibles du groupe de symétrie cubique. L'effet du champ cristallin est caractérisé par le paramètre $10 Dq$

$$10 Dq = E(e) - E(t_2)$$

En fait, souvent les deux interactions sont comparables. Il faut alors diagonaliser le tout. On prend comme base d'état de départ l'une ou l'autre des bases précédentes. Dans la suite des calculs, nous nous placerons dans le premier cas envisagé.

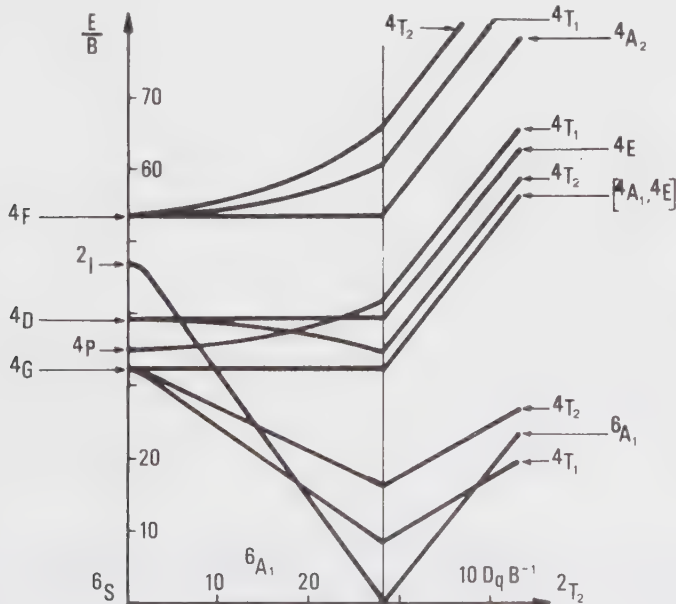


Fig. 8 - Niveaux d'énergie d'un ion $3d^5$ dans un champ de symétrie tétraédrique en fonction du paramètre de champ cristallin Dq . $B = 860 \text{ cm}^{-1}$, $C/B = 4,477$
Les axes sont gradués en unité B . (Tanabe et Sugano /3/)

Nous avons représenté sur la figure 8 les résultats de Sugano et Tanabe, qui donnent la variation de la position des niveaux d'énergie en fonction de l'intensité du champ cristallin cubique $10 Dq$. Nous voyons qu'en champ fort, le niveau fondamental qui était 6A_1 devient 2T_2 d'où la rupture de pente pour les niveaux d'énergie.

6 - DETERMINATION DES PARAMETRES SPECTRAUX A PARTIR DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

a) Ion libre

Lorsque l'on considère un ion libre, l'énergie des termes spectroscopiques, à l'intérieur d'une configuration déterminée, s'exprime en fonction de trois paramètres A, B et C appelés paramètres de Racah. Si l'on prend le niveau fondamental comme référence, seuls les deux paramètres B et C interviennent dans les différences d'énergie. Pour l'ion Mn^{++} ces paramètres ont été obtenus en minimisant l'écart entre le spectre théorique et les valeurs expérimentales données par O. Garcia-Riquelme /10/ :

$$B_0 = 900 \text{ cm}^{-1}$$

$$C_0 = 3600 \text{ cm}^{-1}$$

b) Ion dans le cristal

Lorsque l'ion se trouve dans le cristal, il y a expansion du nuage électronique ce qui entraîne une diminution de B et C. Jorgensen /11/ propose de multiplier les paramètres de Racah ainsi que la constante de spin-orbite ζ par un même facteur de réduction β . Afin de mesurer β et Dq il faut comparer les spectres expérimentaux et théoriques.

Sous l'action du potentiel cristallin cubique V_C , les différents termes spectroscopiques $|L, M_L, S, M_S\rangle$ sont combinés. Ainsi les fonctions d'onde de symétrie T_1 sont une combinaison de fonctions d'ondes T_1 issues des termes spectroscopiques 4P , 4F , 4G ; celles de symétrie T_2 sont issues des termes 4D , 4F , et 4G .

Les quadruplets 4T_1 et 4T_2 s'expriment de la manière suivante :

$$|{}_i{}^4T_1M_T\rangle = \alpha_i |{}_i{}^4T_1({}^4P)M_T\rangle + \beta_i |{}_i{}^4T_1({}^4F)M_T\rangle + \gamma_i |{}_i{}^4T_1({}^4G)M_T\rangle$$

$$|{}_i{}^4T_2M_T\rangle = \alpha'_i |{}_i{}^4T_2({}^4D)M_T\rangle + \beta'_i |{}_i{}^4T_2({}^4F)M_T\rangle + \gamma'_i |{}_i{}^4T_2({}^4G)M_T\rangle$$

Les coefficients α_i , β_i et γ_i ainsi que α'_i , β'_i et γ'_i sont calculés à partir du déterminant séculaire de la matrice somme de l'interaction électrostatique et du champ cristallin.

Les fonctions de type T_1 et T_2 sont données par J.S Griffith /9/. Les expressions des fonctions d'ondes déterminantales des termes spectroscopiques sont celles données par J.C Slater /8/.

Nous avons calculé les niveaux d'énergie de l'ion en faisant varier β et Dq . Nous avons pris comme valeur de ces paramètres celles pour lesquelles les écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales sont les plus faibles.

On trouve $\beta = 0,8$ et $Dq = -420 \text{ cm}^{-1}$ pour le Mn^{++} dans le ZnS

Dans la suite des calculs nous aurons à faire varier certains paramètres extérieurs et à évaluer les éléments de matrice de la variation ΔV du potentiel cristallin entre termes spectroscopiques $|L, M_L\rangle$ et $|L', M'_L\rangle$. Nous développerons ΔV en harmoniques sphériques sous la forme :

$$\Delta V = \sum_{k,q} B_k^q D_q^k$$

avec
$$D_q^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_i r_i^k Y_q^k(\theta_i, \phi_i)$$

La somme sur i représente la somme sur les électrons.

Par application du théorème de Wigner-Eckart on a :

$$\langle L, M_L | D_q^k | L', M'_L \rangle = (-1)^{L-M_L} \begin{pmatrix} L & k & L' \\ -M_L & q & M'_L \end{pmatrix} \langle L || D^k || L' \rangle$$

La parenthèse représente un symbole "3j" .

Les éléments de matrice réduits qui interviennent sont les suivants :

$$\begin{aligned} \langle 4 || D^{(2)} || 3 \rangle &= - \langle 3 || D^{(2)} || 4 \rangle = \frac{6\sqrt{5}}{7} \langle r^2 \rangle \\ \langle 4 || D^{(4)} || 3 \rangle &= - \langle 3 || D^{(4)} || 3 \rangle = \frac{-\sqrt{11} \sqrt{10}}{7} \langle r^4 \rangle \\ \langle 4 || D^{(4)} || 1 \rangle &= - \langle 1 || D^{(4)} || 4 \rangle = \frac{2\sqrt{5}}{\sqrt{7}} \langle r^4 \rangle \end{aligned}$$

avec $\langle r^P \rangle = \langle 3d | r^P | 3d \rangle$

On pose $p_{\alpha\alpha} = \sum_i \frac{\alpha_i^2}{\Delta_i}$, $p_{\alpha\beta} = \sum_i \frac{\alpha_i \beta_i}{\Delta_i}$, $p_{\alpha\gamma} = \sum_i \frac{\alpha_i \gamma_i}{\Delta_i}$

où Δ_i est la différence d'énergie entre l'état de fonction propre $|^4_1 T_1\rangle$ et l'état fondamental. On utilisera des notations analogues pour les états T_2 .

Ce schéma (purement "champ cristallin") sera remis en cause plus tard pour expliquer des résultats expérimentaux.

7 - TRANSITIONS OPTIQUES.

Les transitions que nous allons étudier sont entre l'état fondamental $^6_1 A_1$ et les différents états excités $^4_r e$. Elles sont de type dipolaire électrique [12] donc doublement interdites a priori. Premièrement la transition s'effectue entre niveau de même parité et deuxièmement il n'y a pas conservation du spin total. La première interdiction est levée à cause de la partie impaire du champ cristallin tétraédrique qui mélange la configuration $3d^5$ avec $(3d^4 4p)$ et $(3d^4 4f)$ etc... Les niveaux obtenus n'ont plus une parité bien déterminée. Quant à la deuxième interdiction **elle est**, elle aussi, levée à cause de l'interaction spin-orbite qui mélange les fonctions d'ondes $^6_1 A_1$ avec celles de $^4_1 T_1$.

On voit donc que l'on peut effectivement avoir une probabilité non nulle pour une transition de type dipolaire électrique entre $^6_1 A_1$ et $^4_r e$. Cependant elle sera faible car elle met en jeu un calcul de perturbation au troisième ordre au moins.

8 - ECHANTILLONS UTILISES

a) Mn⁺⁺ en site tétraédrique

L'échantillon était de la blende naturelle. La concentration en ion Mn⁺⁺ était de 10^{-4} atome-gramme par mole de ZnS.

b) Fe³⁺ en site tétraédrique

L'échantillon provenait de l'Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer - Gesellschaft (J. Schneider et A. Raüber). La croissance cristalline a été réalisée en phase de vapeur d'iode. La concentration en fer est de 10^{-4} atome-gramme par mole de ZnS.

c) Mn⁺⁺ dans un site C_{3v}

Tous les échantillons utilisés provenaient du même cristal fourni par Eagle - Picher. La croissance cristalline a été effectuée par tirage à partir d'un bain fondu sous haute pression. La concentration totale du manganèse était de 10^{-4} à 10^{-3} atome-gramme par mole de ZnS. La phase prédominante était la phase cubique ; (8,5 ± 3) % des atomes de manganèse occupaient les sites axiaux caractérisés par un D de $+36,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ et (7 ± 3) % des atomes occupaient les sites axiaux caractérisés par un D de $-130,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ / 6 - 7/ .

Une étude aux rayons X sur un morceau de cristal n'a pas montré de raies correspondant à la phase hexagonale.

d) Mn⁺⁺ dans le ZnSe

Les échantillons utilisés ont été fournis par Semi-Elements. La concentration en manganèse est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} atome-gramme par mole de ZnSe. Les ions sont en majorité en site cubique.

CHAPITRE II

EFFET DES PRESSIONS UNIAXIALES SUR LE
NIVEAU $4E$ D'UN ION $3d^5$ EN SYMETRIE TETRAEDRIQUE

Le Mn^{++} introduit comme activateur dans différents composés de type $A_{II} - B_{VI}$ est l'ion $3d^5$ qui a été le plus étudié. Dans ce type de cristal l'ion est placé en site tétraédrique. Les niveaux énergétiques ont été calculés par Orgel /1/ dans le modèle du champ cristallin.

En 1965 et 1966 /2 - 3/ D. Langer et ses collaborateurs ont étudié les spectres d'absorption et d'émission du $ZnS:Mn$, $ZnSe:Mn$ et $CdS:Mn$. Ils ont relevé non seulement l'existence de raies à zéro phonon mais encore un grand nombre de raies assistées par phonon. Bien que ces auteurs aient indiqué la position des raies à zéro phonon, ils n'ont pas expliqué leur structure fine,

en particulier celle de la transition ${}^6A_1 \rightarrow \{{}^4E, {}^4A_1\}$ qui est située à 21.200 cm^{-1} dans le ZnS:Mn. Cette structure, représentée sur la figure 2 est, pour un groupe donné, formée de trois raies d'inégales intensités, et d'équidistance $4,5\text{ cm}^{-1}$.

Notre but, dans ce chapitre, est d'expliquer cette structure fine. Notre interprétation, fondée sur des considérations de symétrie est étayée par l'étude des modifications du spectre sous l'effet d'une pression uniaxiale ou d'un champ magnétique intense.

Nous montrons que la structure est due au dédoublement du niveau 4E (E donne Γ_6 , Γ_7 et Γ_8) sous l'action de l'interaction du couplage spin-spin et spin-orbite.

A - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA TRANSITION ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$

DU Mn^{++} DANS LES COMPOSES $A_{II} - B_{VI}$

1 - APPAREILLAGE

Nos expériences consistent à étudier le spectre d'excitation du $ZnS:Mn$ avec et sans perturbation extérieure.

Le système d'excitation lumineuse est composé d'un monochromateur Jobin-Yvon de type HRS-2 équipé d'un réseau de 1200 traits/mm. Il a été possible d'obtenir une résolution de l'ordre de $0,4 \text{ cm}^{-1}$ dans le domaine spectral étudié.

Les expériences ont été faites dans un Dewar à Hélium liquide en verre, l'échantillon était placé directement dans l'Hélium liquide. Il a été possible de descendre jusqu'à $2^\circ K$.

Le système permettant d'appliquer les contraintes est décrit sur la figure 1. Il est formé de deux tubes en inox coulissant l'un dans l'autre. On a intercalé des disques en carton entre les parties métalliques et le cristal afin de permettre au cristal de se dilater latéralement sans effort et aussi de répartir uniformément la pression sur toute la surface du cristal. Deux tétons empêchent les deux tubes de tourner l'un par rapport à l'autre afin d'éviter de soumettre le cristal à un effet de torsion.

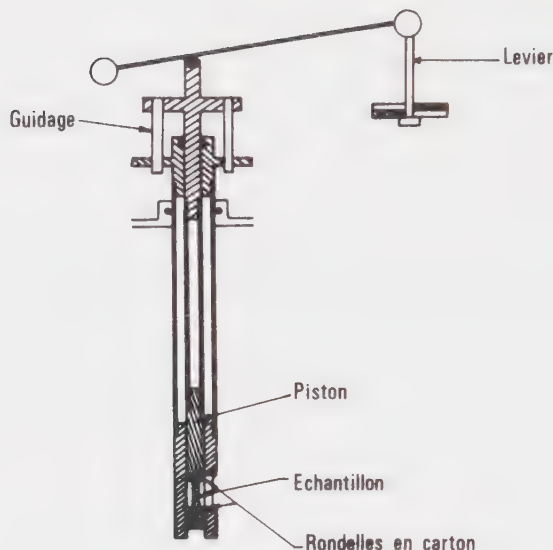


Fig. 1 - Système permettant l'application de contraintes uniaxiales

Nous observons une raie dont la dégénérescence n'est pas levée par la déformation et nous vérifions que sa largeur n'augmente pas avec la pression pour pouvoir affirmer l'uniformité des contraintes.

On a pu appliquer, dans certaines directions, des contraintes allant jusqu'à $3 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$.

2 - ECHANTILLONS DE ZnS:Mn

Les cristaux de ZnS:Mn utilisés ont été fabriqués par Eagle-Picher. Ils contiennent une structure cubique maclée. Ce sont ceux dont les caractéristiques ont été étudiées au paragraphe I - 8 . c

Ces cristaux ont été orientés, coupés, polis avec soin. Un premier cristal avait comme dimensions : $8,25 \times 2,85 \times 1,55 \text{ mm}^3$. La direction $[1\bar{1}0]$ était parallèle à l'arête de $8,25 \text{ mm}$. Un deuxième cristal avait comme dimensions : $5,00 \times 1,25 \times 0,82 \text{ mm}^3$. La direction $[111]_w$ était parallèle à l'arête de $5,00 \text{ mm}$.

Dans les deux cas la contrainte était appliquée parallèlement à la plus grande arête du cristal, donc respectivement, suivant les directions $[1\bar{1}0]$ et $[111]_w$. Ce sont des directions communes aux deux parties cubiques formant le cristal maclé.

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX POUR LE ZnS:Mn

a) $\vec{P} || [1\bar{1}0]$

Nous avons étudié le comportement du spectre de la figure 2 sous pression en lumière naturelle et polarisée /4/. Nous appelons le spectre centré à 21238 cm^{-1} le groupe A, celui à 21254 cm^{-1} le groupe B et celui à 21322 cm^{-1} le groupe C.

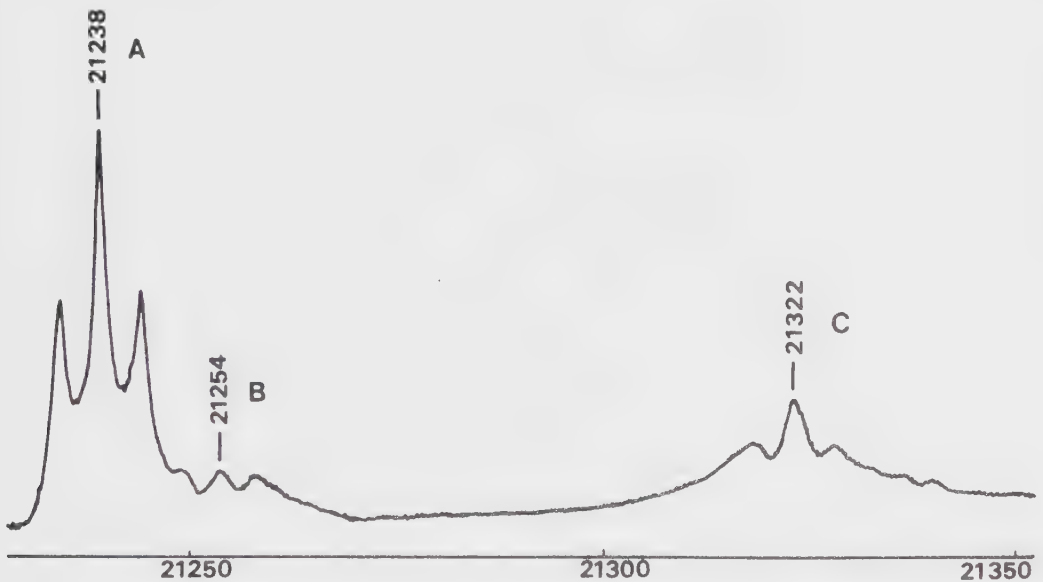


Fig. 2 - Représentation du spectre d'excitation montrant les trois groupes de raies A, B et C centrées respectivement à 21238 , 21254 et 21322 cm^{-1}

La figure 3 montre l'enregistrement des groupes A et B obtenu pour trois pressions différentes avec $\vec{P} || [1\bar{1}0]$. Pour $P = -8 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ on commence à voir le dédoublement de la raie centrale ceci est net pour $P = -16 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$. De plus il y a un déplacement du centre de gravité des raies vers les grandes longueurs d'ondes ($5,25 \times 10^9 \text{ cm/dyne}$).

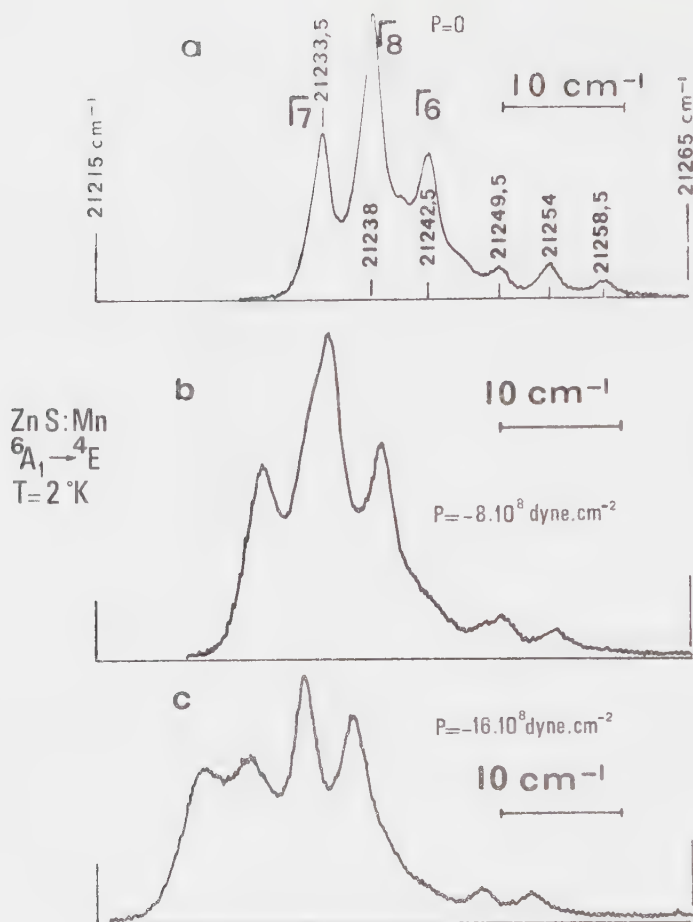


Fig. 3 - Comportement des groupes A et B sous une pression uniaxiale parallèle à $[1\bar{1}0]$.
 Sur l'enregistrement (b) le dédoublement de la raie centrale à 21235 cm^{-1} devient visible. Nous notons un déplacement du spectre vers les faibles énergies.
 Sur l'enregistrement (c) la raie centrale est bien dédoublée.

Sur la figure 4 nous avons tracé le déplacement en fonction de la pression. Le trait en pointillé sur la figure indique le déplacement d'une raie faible qui n'a pu être suivie jusqu'au bout à cause de la présence d'une raie de forte amplitude du groupe A. Nous avons obtenu le même comportement pour les raies du groupe C non représentées sur le graphique.

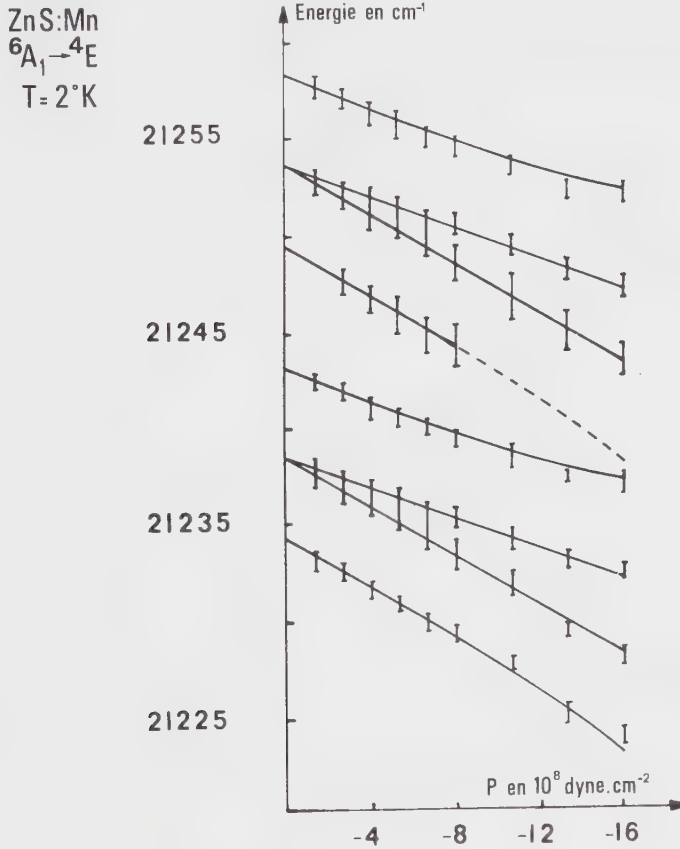


Fig. 4 - Dédoublément et déplacement en fonction de la pression appliquée des six raies de la figure 3.

Des expériences en lumière polarisée ont montré que toutes les raies qui apparaissent dans chaque groupe sont polarisées. Nous montrons sur la figure 5 les spectres des groupes A et C obtenus pour une pression $P = -16 \times 10^8$ dyne/cm² en fonction de deux polarisations différentes du champ électrique $\vec{E}$ des ondes lumineuses incidentes. Les raies du groupe B, trop faibles et en partie superposées à celle du groupe A ne peuvent être analysées en détail. Les deux raies du groupe B situées du côté des hautes énergies se comportent comme celles du groupe A correspondantes.

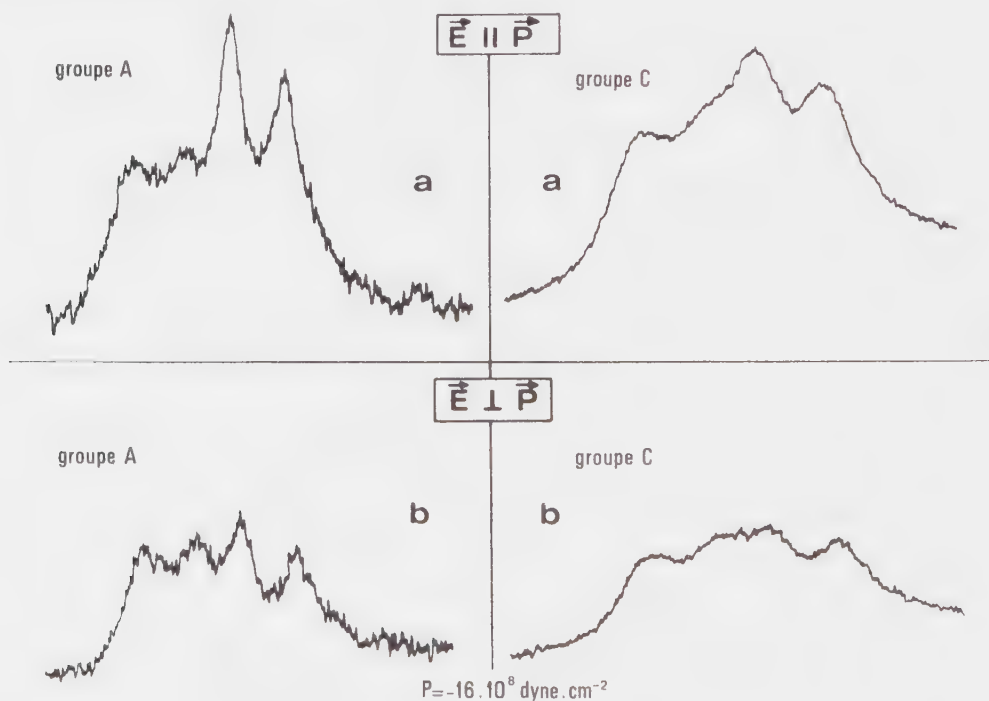


Fig. 5 - Effets de polarisation pour $\vec{P} || [1\bar{1}0]$

a) champ électrique parallèle à $[1\bar{1}0]$

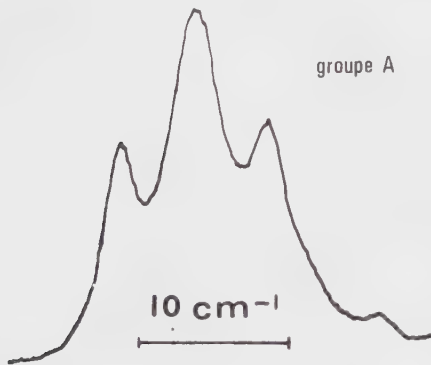
b) champ électrique perpendiculaire à $[1\bar{1}0]$

Nous voyons quelorsque le cristal est soumis à une lumière polarisée il en résulte une variation d'intensité relative des raies mais il ne se produit ni déplacement ni variation de leurs distances relatives.

Le spectre d'excitation obtenu en prenant le champ électrique $\vec{E} || \vec{P}$ diffère peu de celui en lumière naturelle, au contraire pour $\vec{E} \perp \vec{P}$ on voit une forte diminution des deux raies situées du côté des hautes énergies.

b) $\vec{P} || [111]_w$

Nous avons également fait des expériences avec $\vec{P}$ parallèle à l'axe cristallographique $[111]_w$ commun aux deux centres cubiques différents présents dans le cristal. Dans ce cas nous avons observé un élargissement de la raie centrale (fig. 6). De plus les centres de gravité des raies se déplaçaient de valeurs différentes, $17,1 \text{ cm}^{-1}$ pour le groupe A, $15,6 \text{ cm}^{-1}$ pour le groupe B et $14,6 \text{ cm}^{-1}$ pour le groupe C pour une pression appliquée de $-36 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$.



$P = -36 \cdot 10^8 \text{ dyne.cm}^{-2}$

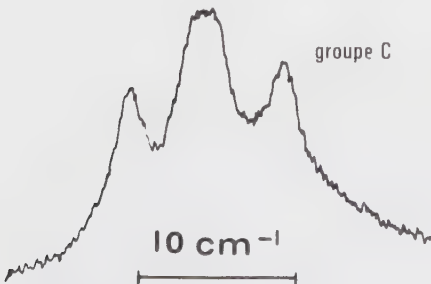


Fig. 6 - Elargissement de la raie centrale pour $\vec{P} || [111]_w$

La lumière est non polarisée
 $T = 2^\circ \text{K}$.

Des expériences faites en lumière polarisée montrent que les effets sont les mêmes pour les raies de chaque groupe A, B et C. Cependant l'effet est peu visible pour le groupe B vu la faible intensité des raies. Sur la figure 7 nous montrons les spectres obtenus en lumière polarisée pour $P = -36 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$. Le champ électrique de la lumière excitatrice étant soit parallèle soit perpendiculaire à la direction de la pression. Contrairement au cas précédent nous ne voyons pas une différence très nette entre les spectres obtenus pour les différentes polarisations.

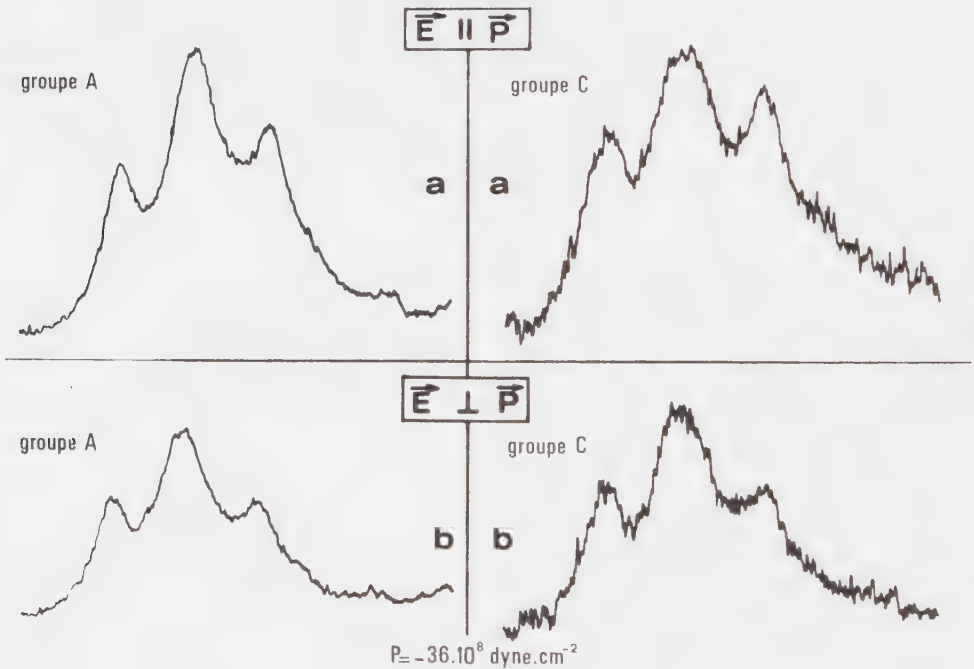


Fig. 7 - Effets de polarisation pour $\vec{P} \parallel [111]$

a) champ électrique parallèle à $[111]_w$

b) champ électrique perpendiculaire à $[111]_w$

4 - EFFET DES PRESSIONS SUR LA RAIE A 21100 cm^{-1} DU ZnSe:Mn

Les échantillons utilisés ont été fabriqués par Semi-Elements (*). Leurs caractéristiques sont déterminées au paragraphe I-8-d. Les raies de résonance R.P.E, larges, montrent l'existence de contraintes internes. Le spectre d'excitation a été obtenu avec une résolution supérieure à 2 cm^{-1} dans la région étudiée /5/.

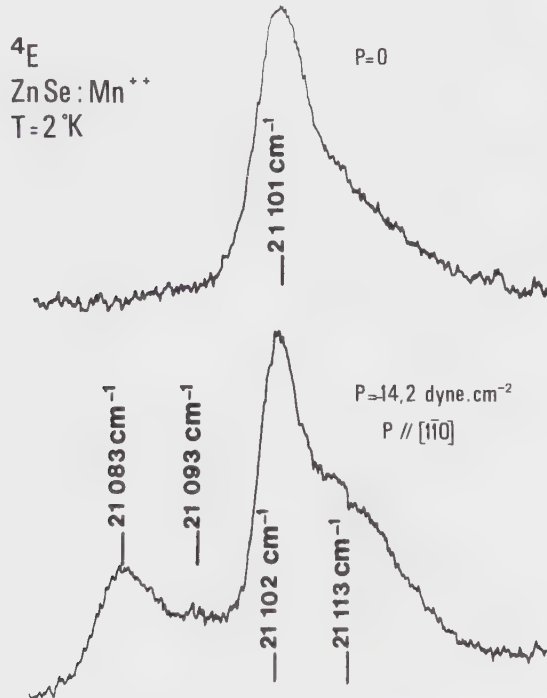


Fig. 8 - Spectre d'excitation du ZnSe:Mn en lumière non polarisée.

a) Pression $P = 0$ b) $P = -14,2 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$

La pression est parallèle à $[1\bar{1}0]$ $T = 2^\circ\text{K}$

* Nous tenons à remercier R. Romestain qui nous a prêté ces échantillons.

Nous avons fait deux séries d'expériences sur la raie centrée à 21111 cm^{-1} ; l'une avec la pression parallèle à l'axe $[1\bar{1}0]$ l'autre avec la pression parallèle à l'axe $[111]_w$. Nous montrons sur la figure 8 la décomposition de cette raie obtenue pour une pression de $-14,2 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ ($\vec{P} \parallel [1\bar{1}0]$). Les trois raies de plus basses énergies sont assez distinctes mais la raie qui devrait apparaître vers 21113 cm^{-1} est difficilement observable à cause de la raie intense à 21102 cm^{-1} .

Les expériences en lumière polarisée montrent une forte réduction des deux raies de plus grande énergie quand la polarisation est parallèle à la pression.

Pour $\vec{P} \parallel [111]_w$ la modification du spectre est trop faible pour pouvoir être analysée même en utilisant des pressions très élevées.

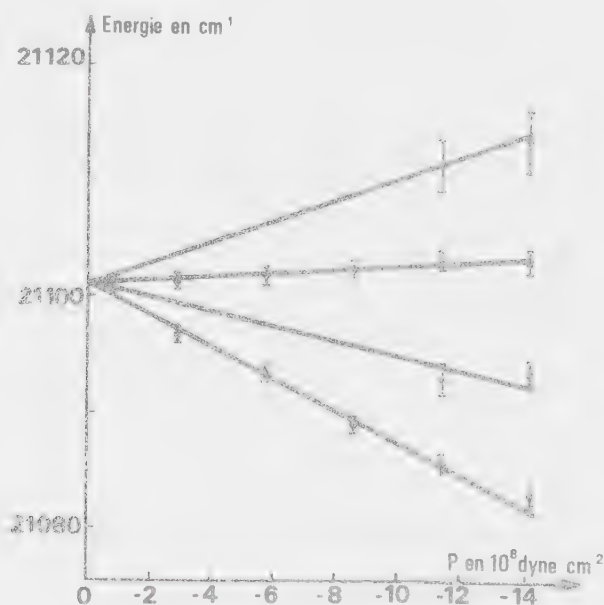


Fig. 9 - Dédoubllement du niveau 4E en fonction de la pression appliquée pour $\vec{P} \parallel [1\bar{1}0]$ et en lumière non polarisée.

Nous avons tracé sur la figure 9 le déplacement des raies en fonction de la pression pour $\vec{P} || [1\bar{1}0]$. De même que pour les expériences sur le ZnS:Mn (II-A-3-a) il y a dédoublement des raies et variation du centre de gravité (22×10^{-8} cm/dyne).

5 - EFFET D'UN CHAMP MAGNETIQUE INTENSE SUR LA RAIE A 21200 cm^{-1} DU ZnS:Mn

a) Appareillage

Les expériences d'effet Zeeman ont été effectuées au Service National des Champs Intenses du C.N.R.S à Grenoble. Le magnétique est produit par un solénoïde de Bitter avec un accès axial. Le champ maximum que l'on a pu obtenir est de 100 kOe. Le Dewar utilisé est en inox. Le système d'excitation est le même que celui utilisé pour les pressions. Le schéma du montage est indiqué sur la figure 10.

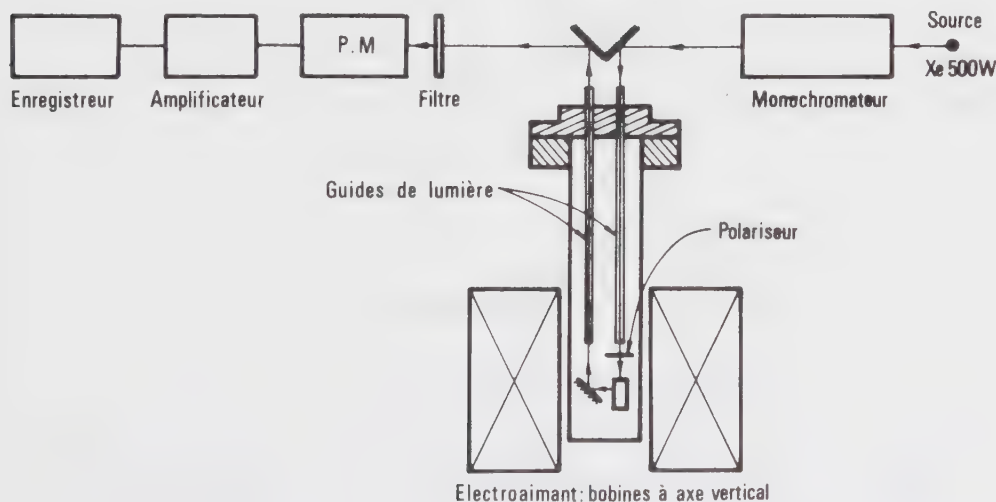


Fig. 10 - Schéma du système permettant l'étude de l'effet Zeeman en champ élevé. Les guides de lumière sont des tiges en quartz.

Les polariseurs circulaires sont placés entre le bout du guide de lumière et le cristal afin d'éviter la dépolarisation de la lumière due à son passage à travers le guide de lumière.

b) Résultats expérimentaux.

Nous avons étudié le groupe de raies à 21238 cm^{-1} (groupe A du paragraphe II-A-3-a). Le champ Zeeman $\vec{H}$ est appliqué parallèlement soit à l'axe $[1\bar{1}0]$ soit à l'axe $[111]_w$. Ces axes sont communs aux deux sites cubiques du cristal maculé.

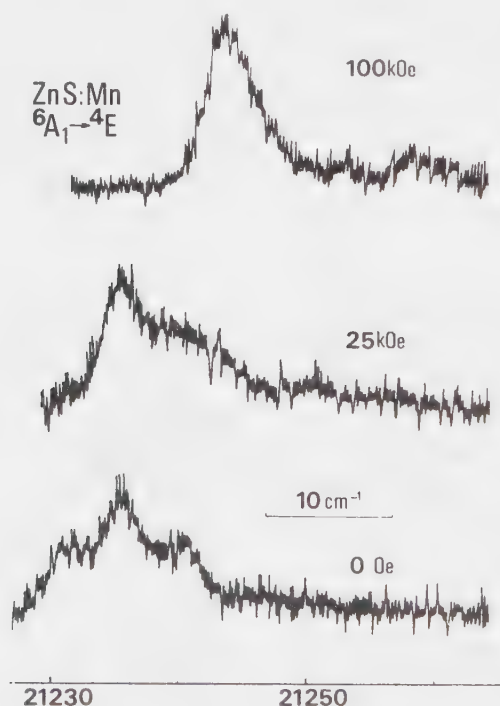


Fig. 11 - Enregistrement du spectre d'excitation du ZnS:Mn sous lumière incidente polarisée circulairement à gauche (σ^-)

$$\vec{H} \parallel [1\bar{1}0]$$

$$T = 1,8^\circ \text{K}$$

Nous montrons sur les figures 11 et 12 les enregistrements des spectres d'excitation pour $\vec{H} || [1\bar{1}0]$ et pour une polarisation circulaire σ^- (figure 11) ou σ^+ (figure 12) de la lumière excitatrice.

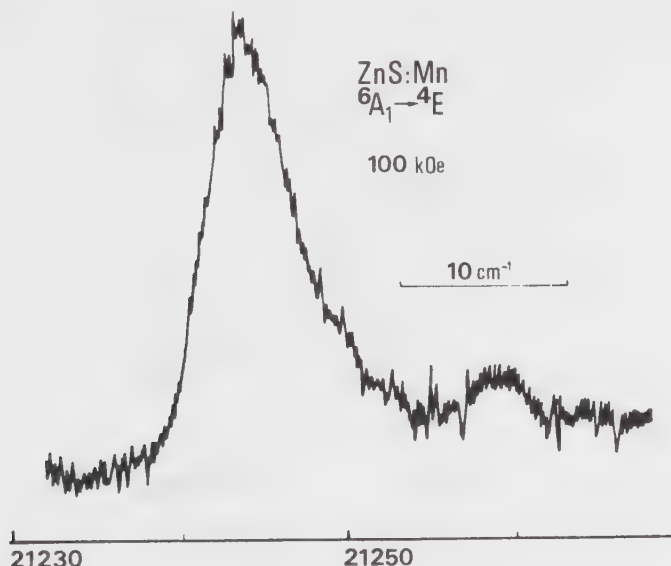


Fig. 12 - Spectre d'excitation du ZnS:Mn sous lumière incidente polarisée circulairement à droite (σ^+)

$$\vec{H} || [1\bar{1}0]$$

$$T = 1,8^\circ\text{K}$$

La comparaison des deux figures montre qu'il n'y a pas de différence significative entre les spectres obtenus à 100 kOe pour les deux sens de polarisation. Nous donnons, sur la figure 13, les spectres obtenus en lumière naturelle avec $\vec{H} || [111]_w$. Nous voyons que comme pour $\vec{H} || [1\bar{1}0]$ la raie la plus intense se situe du côté des basses énergies.

Les déplacements expérimentaux des raies sont indiqués par des triangles sur les figures 18 et 19.

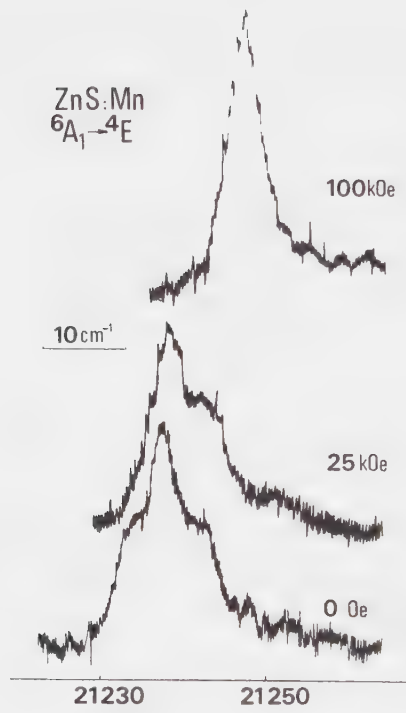


Fig. 13 - Spectre d'excitation du ZnS:Mn en lumière
non polarisée - $\vec{H} \parallel [111]_w$

B - ETUDE THEORIQUE DE LA TRANSITION ${}^6A_1 \rightarrow \{{}^4E, {}^4A_1\}$

DU Mn^{++} DANS LES COMPOSES $A_{III} - B_{VI}$

Jusqu'à présent /2.- 3 - 23 - 24 / les raies à 21200 cm^{-1} pour le $ZnS:Mn$ et celles à 21100 cm^{-1} pour le $ZnSe:Mn$ ont été attribuées à la transition ${}^6A_1 \rightarrow \{{}^4E, {}^4A_1\}$.

Nous allons voir, qu'en fait, on ne peut expliquer le comportement des raies expérimentales sous les différentes perturbations externes que si l'on admet que le groupe de raies provient uniquement de la décomposition de la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ sous l'influence des interactions spin-spin et spin-orbite.

Nous montrerons que la dégénérescence des niveaux 4A_1 et 4E peut être levée par la covalence.

Nous avons cherché à détecter, dans le cas du $ZnS:Mn$, l'existence éventuelle d'une raie correspondant à la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$ dans la région explorée. Si une telle raie existait elle devrait se dédoubler sous une pression parallèle à l'axe $[111]_w$ ou lorsque l'ion est soumis à un champ cristallin de symétrie axiale. Cette dernière possibilité est à considérer car à peu près 10% des ions Mn^{++} étaient placés dans des sites de symétrie axiale /6/.

Nous n'avons rien vu de tel pour le ZnS:Mn entre 20000 cm^{-1} et 23810 cm^{-1} .

Nous confirmerons que la raie correspondant à la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$ doit être peu visible en montrant que sa probabilité de transition est beaucoup plus faible que celle de la raie ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$

1 - SEPARATION DES NIVEAUX 4E ET 4A_1 PAR LA COVALENCE.

a) Méthode de calcul

Rappelons que, dans le cadre de l'approximation du champ cristallin, les niveaux 4E et 4A_1 d'un ion ($3d^5$) en symétrie T_d sont dégénérés en absence d'interactions spin-spin et spin-orbite. Sous l'effet de ces interactions, il y a décomposition du niveau $\{{}^4E, {}^4A_1\}$. Il faut maintenant considérer le groupe double T_d^* . La représentation 4E est réductible et donne les représentations Γ_6, Γ_7 et Γ_8 ; 4A_1 donne Γ_8 . La seule manière d'expliquer le spectre en absence de déformation (voir figure 3) tout en maintenant l'hypothèse de la dégénérescence des niveaux $\{{}^4E, {}^4A_1\}$ serait de supposer les deux niveaux Γ_8 confondus. Il faudrait attribuer la raie centrale à ces deux niveaux Γ_8 . En effet, les raies extrêmes ne se décomposant pas sous l'effet de la pression (voir figure 4), doivent certainement être attribuées aux doublets de Kramers Γ_7 et Γ_6 . Cependant les interactions spin-spin et spin-orbite lèvent la dégénérescence des deux Γ_8 et il semble peu probable que ces deux niveaux Γ_8 puissent avoir un comportement identique sous pression.

Nous avons donc été conduit à faire l'hypothèse que la structure observée résultait de la décomposition du seul niveau Γ_8 .

Nous allons d'abord montrer qu'il peut y avoir, avant l'introduction des couplages spin-spin et spin-orbite, une séparation entre les niveaux 4E et 4A_1 .

Pour ce faire, nous devons sortir de l'approximation du champ cristallin. Nous adapterons à notre cas le traitement simplifié de la covalence développé par S. Koide et M.H.L. Pryce pour le cas du Mn^{++} dans des complexes aqueux. /7 - 8/. Le calcul suivant s'effectue dans le modèle du champ fort (I - 5).

Dans T_d la représentation $\mathcal{D}^{(2)}$ est réduite en représentations irréductibles E et T_2 . Pour une configuration d'électrons 3d les fonctions de base adaptées à la symétrie du problème sont notées $|3t_2\rangle$ et $|3e\rangle$.

Dans le cas de la symétrie T_d les fonctions d'onde $|3e\rangle$ du métal peuvent se combiner avec les orbitales de type π des ligandes ; des fonctions d'onde $|3t_2\rangle$ donnent des liaisons π et σ avec les ligandes. On sait /9 - 25/ que les liaisons π sont en général plus faibles que les liaisons σ . De plus la principale contribution aux intégrales coulombienne provient du nuage d'électrons près du noyau de l'atome central. Nous remplaçons la partie radiale des fonctions d'onde électronique $|3t_2\rangle$ par k fois les fonctions d'onde de l'ion libre et on laisse les fonctions d'ondes $|3e\rangle$ inchangées.

b) Calcul des énergies.

Dans cette approximation, les matrices de l'interaction électrostatique sont les suivantes /13/.

4E	$t_2^3({}^2E) e^2 ({}^3A_2)$	$t_2^3({}^4A_2) e^2 ({}^1E)$
$t_2^3({}^2E) e^2 ({}^3A_2)$	$4B' + 2C' + 9B'' + 3C''$	$- 2\sqrt{3} B'$
$t_2^3({}^4A_2) e^2 ({}^1E)$	$- 2\sqrt{3} B'$	$8B_0 + 2C_0 + 6B' + 3C'$

$${}^4A_1 : t_2^3({}^4A_2) e^2 ({}^3A_2) : 10 B' + 5 C'$$

La notation $t_2^3({}^2E) e^2 ({}^3A_2)$ signifie que l'on couple l'état 3E de la configuration t_2^3 avec l'état 3A_2 de la configuration e^2 pour donner l'état résultant 4E .

L'énergie du niveau 6A_1 est prise comme référence.

On a posé : $B' = B_0 k^2$, $C' = C_0 k^2$, $B'' = B_0 k^4$, $C'' = C_0 k^4$

B_0 et C_0 sont les paramètres de Racah de l'ion libre. On a pris $B_0 = 900 \text{ cm}^{-1}$ et $C_0 = 3600 \text{ cm}^{-1}$ pour le Mn^{++}

Pour les états de symétrie 4E on a une matrice d'ordre deux car il y a deux niveaux 4E ; l'un issu du terme 4G l'autre du terme 4D . On n'a représenté sur la figure 14 que celui des niveaux 4E qui a la même énergie que le niveau 4A_1 lorsque $k^2 = 1$.

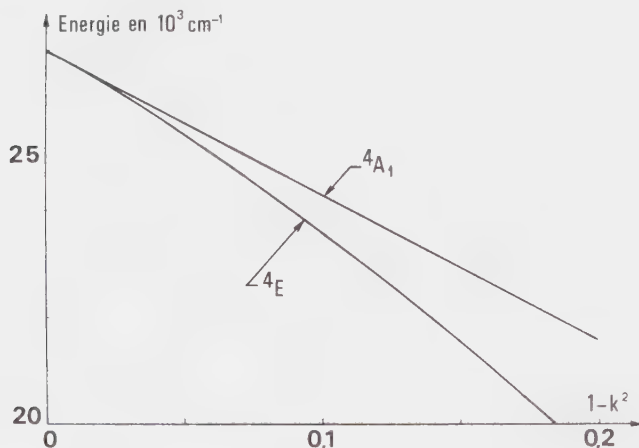


Fig. 14 - Energies des niveaux 4E et 4A_1 issus du terme 4G pour le Mn^{++} dans le ZnS cubique en fonction de $1-k^2$, k est le paramètre de covalence faible.

En faisant coïncider la position théorique et expérimentale (raie à zéro phonon) du niveau 4E de plus basse énergie (figure 14), on obtient la valeur $k^2 = 0,84$. Pour cette valeur de k^2 , $W(^4A_1) - W(^4E) = 1300 \text{ cm}^{-1}$. Si l'on fait le calcul des fonctions propres dans la base ci-dessus on s'aperçoit que le niveau 4E considéré est principalement issu du niveau $^4E(^4G)$.

Nous voyons donc que la covalence a pour effet de séparer les niveaux 4E et 4A_1 .

Dans la suite de l'interprétation nous considèrerons que cette séparation est effective. Nous tiendrons compte de la covalence en réduisant les coefficients de Racah et de spin-orbite par un même coefficient k^2 . Nous négligerons la composante ${}^4E({}^4D)$ dans la suite des calculs.

2 - DECOMPOSITION DU NIVEAU 4E DANS UN CHAMP CRISTALLIN DE SYMETRIE T_d

a) Formalisme

A ce stade de représentation, l'hamiltonien d'un ion $3d^5$ dans un site de symétrie T_d est de la forme:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V_C + \mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}_{ss}$$

$\mathcal{H}_0$ est l'hamiltonien de l'ion libre, V_C celui du champ cristallin cubique, $\mathcal{H}_{so}$ et $\mathcal{H}_{ss}$ sont respectivement les hamiltoniens des interactions spin-orbite et spin-spin. Nous avons vu que le niveau de symétrie 4E est réductible dans le groupe T_d^* et donne les représentations Γ_6 , Γ_7 et Γ_8 .

Pour effectuer le calcul des éléments de matrice de l'interaction spin-orbite à l'intérieur des multiplets Γ^* nous utilisons le symbolisme des formules 9-30 et 9-29 de J.S Griffith /10/.

$$\langle S\Gamma\Gamma^*M_Y^* | \mathcal{H}_{so} | S'\Gamma'J'\Gamma^*M_Y'^* \rangle = \langle S\Gamma | \mathcal{H}_{so} | S'\Gamma' \rangle \Omega_{JJ'} \begin{pmatrix} S & S' & T_1 \\ \Gamma & \Gamma' & \Gamma^* \end{pmatrix} \quad (\text{formule 9-30})$$

où : S est le spin
 Γ la représentation du groupe géométrique
 Γ^* la représentation du groupe double
 M_Y^* la composante de cette représentation

J permet de distinguer une représentation Γ^* lorsqu'elle apparaît plusieurs fois dans la réduction de la représentation ${}^{2S+1}\Gamma$.

Les $\Omega_{JJ'}$, $\begin{pmatrix} S & S' & T_1 \\ \Gamma & \Gamma' & \Gamma^* \end{pmatrix}$ sont tabulés dans la référence 10.

Le calcul de l'élément réduit $\langle S\Gamma || \mathcal{H}_{SO} || S'\Gamma' \rangle$ se fait à partir de la formule suivante :

$$\langle S\Gamma M_{S\Gamma} | \mathcal{H}_{SO} | S'\Gamma' M_{S\Gamma'} \rangle = \langle S\Gamma || \mathcal{H}_{SO} || S'\Gamma' \rangle \times \sum_i (-1)^{i+1+S-M_S} [-1]^{\Gamma+M_\gamma} \begin{pmatrix} S & S' & 1 \\ -M_S & M_{S'}, & i \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} \Gamma & \Gamma' & T_1 \\ -M_\gamma & M_{\gamma'}, & -i \end{pmatrix} \quad (\text{formule 9-29})$$

où : $[-1]^\Gamma = [-1]^{M_\gamma} = 1$ si $\Gamma = A_1, A_2$ ou E

$[-1]^\Gamma = -1$ si $\Gamma = T_1$ ou T_2

$[-1]^{M_\gamma} = (-1)^{M_\gamma}$ si M_γ est une composante de T_1 ou T_2

$\begin{pmatrix} S & S' & 1 \\ -M_S & M_{S'}, & i \end{pmatrix}$ est un "3j"

$V \begin{pmatrix} \Gamma & \Gamma' & T_1 \\ -M_\gamma & M_{\gamma'}, & -i \end{pmatrix}$ sont tabulés par J.S Griffith (réf.10)

Nous voyons que dans la formule précédente, la somme sur i est calculable. Le premier membre va être calculé à l'aide de la formule de Racah. Nous pourrions alors calculer $\langle S\Gamma || \mathcal{H}_{SO} || S'\Gamma' \rangle$

Les éléments de matrice de $\mathcal{H}_{SO}$ entre deux termes spectroscopiques sont données par la formule suivante :

$$\langle \ell^n \alpha L M_L S M_S | \mathcal{H}_{SO} | \ell^n \alpha' L' M'_{L'} S' M'_{S'} \rangle = \zeta (-1)^{L-M_L+S-M_S} [\ell(\ell+1)(2\ell+1)]^{1/2} \times \langle \alpha L S || V^{11} || \alpha' L' S' \rangle \sum_q (-1)^q \begin{pmatrix} L & 1 & L' \\ -M_L & q & M'_{L'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -M_S & -q & M'_{S'} \end{pmatrix}$$

La définition de V^{11} ainsi que les valeurs de l'élément réduit sont données dans l'article de Racah /25/.

b) Calcul

Les éléments de matrice de l'interaction spin-orbite au premier ordre à l'intérieur de 4E sont tous nuls car :

$$\Omega_{JJ'} \begin{pmatrix} 3/2 & 3/2 & T_1 \\ E & E & \Gamma_i^* \end{pmatrix} = 0 \quad \text{lorsque } \Gamma_i^* = \Gamma_6, \Gamma_7 \text{ ou } \Gamma_8$$

Nous devons donc pousser le calcul des éléments de matrice au deuxième ordre de perturbation.

$$W(\Gamma_i^*) = \sum_{\Gamma_i^*(S'\Gamma')J} \frac{\langle \Gamma_i^*(^4E) | \mathcal{H}_{so} | \Gamma_i^*(S'\Gamma')J \rangle \langle \Gamma_i^*(S'\Gamma')J | \mathcal{H}_{so} | \Gamma_i^*(^4E) \rangle}{W[^4E] - W[\Gamma_i^*(S'\Gamma')J]}$$

Comme le moment orbital appartient à la représentation T_1 du groupe T_d , que le produit direct $E \otimes T_1$ donne $T_1 \oplus T_2$ et que d'autre part le couplage spin-orbite ne relie que les termes spectroscopiques tels que $\Delta S = 0, \pm 1$, seuls les niveaux de symétrie 2T_1 , 2T_2 , 4T_1 et 4T_2 sont à considérer.

$$\text{On note } \{^{2S+1}\Gamma\} = \sum_{(S'\Gamma')} \frac{|\langle ^4E | \mathcal{H}_{so} | (S'\Gamma') \rangle|^2}{W[^4E] - W[(S'\Gamma')]}$$

On obtient alors :

$$W(\Gamma_6) = \frac{1}{12} \{^2T_1\} + \frac{1}{120} \{^4T_1\} + \frac{3}{40} \{^4T_2\}$$

$$W(\Gamma_7) = \frac{1}{12} \{^2T_2\} + \frac{3}{40} \{^4T_1\} + \frac{1}{120} \{^4T_2\}$$

$$W(\Gamma_8) = \frac{1}{24} \{^2T_1\} + \frac{1}{24} \{^2T_2\} + \frac{1}{24} \{^4T_1\} + \frac{1}{24} \{^4T_2\}$$

Ce qui entraîne :

$$W(\Gamma_6) - W(\Gamma_8) = W(\Gamma_8) - W(\Gamma_7) = \frac{1}{24} \{^2T_1\} - \frac{1}{24} \{^2T_2\} - \frac{1}{30} \{^4T_1\} + \frac{1}{30} \{^4T_2\}$$

Nous avons vu dans le paragraphe I-6-b que les valeurs de B, C et D_q peuvent être déterminées à partir des spectres optiques expérimentaux. Le coefficient de couplage spin-orbite ζ a été pris dans une table (réf.13).

Ces données nous ont permis de calculer la position théorique de tous les doublets et quartets ainsi que leur contribution au dédoublement du niveau 4E . Le résultat est donné dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Niveau	Energie (cm^{-1})	Niveau	Energie (cm^{-1})	Niveau	Energie (cm^{-1})
$(P)^2T_1$	66680	$(D_1)^2T_2$	72130	$(F)^4T_1$	35300
$(G_1)^2T_1$	53520	$(G_1)^2T_2$	53900	$(P)^4T_1$	26130
$(F_2)^2T_1$	40940	$(D_2)^2T_2$	49290	$(G)^4T_1$	18410
$(G_2)^2T_1$	39480	$(F_2)^2T_2$	41590	contribution à Δ	
$(H)_a^2T_1$	38240	$(G_2)^2T_2$	40120	$1,04 \text{ cm}^{-1}$	
$(H)_b^2T_1$	36640	$(H)^2T_2$	38790	$(F)^4T_2$	36470
$(F_1)^2T_1$	33330	$(F_1)^2T_2$	34360	$(D)^4T_2$	24980
$(I)^2T_1$	29000	$(D_3)^2T_2$	32440	$(G)^4T_2$	20870
contribution à Δ		$(I)_a^2T_2$	29660	contribution à Δ	
$- 7,54 \text{ cm}^{-1}$		$(I)_b^2(T_2)$	26850	$0,08 \text{ cm}^{-1}$	
		contribution à Δ			
		$12,94 \text{ cm}^{-1}$			

Les niveaux sont indexés suivant les conventions de J.S. Griffith (réf. 13) et J.C. Slater (réf. 11). Δ mesure la séparation entre Γ_6 et Γ_8 ($\Delta = W(\Gamma_6) - W(\Gamma_8)$).

La lecture de ce tableau montre que la contribution majeure provient des doublets.

Pour tenir compte de l'interaction spin-spin nous utilisons l'hamiltonien équivalent calculé par M.H.L Pryce /12/.

$$\mathcal{H}_{\text{seq}} = p [(\vec{L} \cdot \vec{S})^2 + \frac{1}{2} (\vec{L} \cdot \vec{S}) - \frac{1}{3} L(L+1)S(S+1)] \quad p = -0,334 \text{ cm}^{-1}$$

p est déterminé à partir du spectre de l'ion libre.

Nous avons montré précédemment que la fonction d'onde du niveau 4E considéré provenait presque uniquement du terme 4G . En négligeant complètement la contribution de $^4E(^4D)$ à la fonction d'onde on obtient :

$$W(\Gamma_6) - W(\Gamma_8) = W(\Gamma_8) - W(\Gamma_7) = -8p$$

La contribution totale des deux interactions donne :

$$W(\Gamma_6) - W(\Gamma_8) = W(\Gamma_8) - W(\Gamma_7) = 9,18 \text{ cm}^{-1}$$

Ceci est en accord avec l'expérience qui donne la valeur de $4,5 \text{ cm}^{-1}$. Au terme de ce paragraphe nous aboutissons aux résultats suivants , à savoir :

Premièrement nous avons trouvé une interprétation de la structure à trois raies.

Deuxièmement nous avons calculé la séparation de ces raies. Compte tenu du modèle, l'accord avec l'expérience est jugé satisfaisant.

3 - INTENSITE EN LUMIERE NATURELLE.

a) Principe de calcul des probabilités de transition.

Nous allons d'abord examiner le cas du cristal non déformé. Seule la transition à zéro phonon fera l'objet du calcul. Nous supposons que la transition observée est de type dipolaire électrique.

En symétrie tétraédrique le champ cristallin comprend une partie impaire qui, en mélangeant la configuration $3d^5$ avec les configurations excitées impaires ($3d^4 4p$), ($3d^4 4f$) donne une probabilité non nulle pour la transition dipolaire électrique.

Nous présentons sur les figures 15 les différentes chaînes de perturbation faisant intervenir le minimum d'éléments de matrice, conduisant à une probabilité de transition non nulle. Nous voyons que la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$ fait intervenir un élément de matrice de plus que la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$. Ceci conduit à priori à une probabilité plus faible.

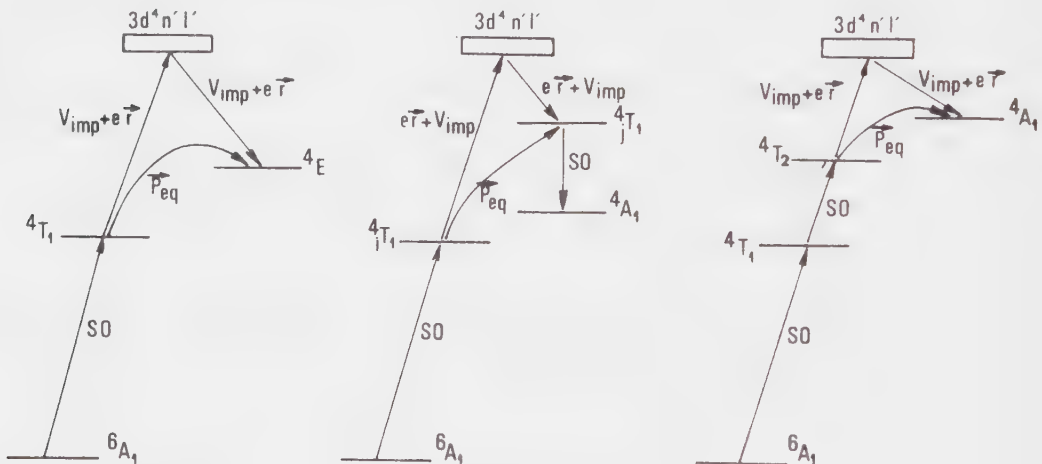


Fig. 15 - Diagrammes de perturbation minimale conduisant à une probabilité de transition non nulle.

a) Transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$; b) et c) transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$

La probabilité de transition peut se calculer à l'aide d'un opérateur $\vec{P}_{eq}$ qui jouera, à l'intérieur de la configuration $3d^5$ le rôle du moment dipolaire électrique. $\vec{P}_{eq}$ est un opérateur pair qui provient, dans notre cas, de la composition du moment dipolaire électrique vrai $\vec{P}$ ($\vec{P} = e \sum_i \vec{r}_i$) avec la partie impaire du champ cristallin V_{imp} .

$\vec{P}_{eq}$ est donné par /18/ :

$$\tilde{P}_{eq} = \sum_{\Psi_{imp}} \frac{\tilde{P} |\Psi_{imp}\rangle \langle \Psi_{imp}| V_{imp} + V_{imp} |\Psi_{imp}\rangle \langle \Psi_{imp}| \tilde{P}}{W(3d^5) - W(\Psi_{imp})}$$

$|\Psi_{imp}\rangle$ est une fonction d'onde d'une configuration $(3d^4 n'l')$ de parité opposée à celle de $(3d^5)$.

Il est souvent commode d'exprimer $\tilde{P}$ au moyen des composantes d'un opérateur tensoriel de rang un /19/.

$$\tilde{P} = e(-D_{-1}^1 \tilde{k}^+ - D_1^1 \tilde{k}^- + D_0^1 \tilde{k}^0)$$

$$\text{avec } \tilde{k}^+ = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\tilde{i} + i\tilde{j}) \quad , \quad \tilde{k}^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\tilde{i} - i\tilde{j}) \quad , \quad \tilde{k}^0 = \tilde{k}$$

$\tilde{i}$, $\tilde{j}$ et $\tilde{k}$ sont les vecteurs unitaires le long des directions $[100]$, $[010]$ et $[001]$, les D_q^k ont été définis précédemment (I-6-b).

$$\text{Nous posons } \tilde{P} = -B_{-1}^{-1} D_{-1}^1 \tilde{k}^+ - B_1^1 D_1^1 \tilde{k}^- + B_1^0 D_0^1 \tilde{k}^0$$

$$\text{et de même pour } \tilde{P}_{eq}: \tilde{P}_{eq} = -P_{eq}(D_{-1}^{-1})\tilde{k}^+ - P_{eq}(D_1^1)\tilde{k}^- + P_{eq}(D_1^0)\tilde{k}^0$$

En utilisant la formule générale (Appendice 2) donnant P_{eq} /20/, nous obtenons pour les différentes composantes de P_{eq} :

$$P_{eq}(D_1^1) = B_{4eq}^3 D_3^4 + B_{4eq}^{-1} D_{-1}^4 + B_{2eq}^{-1} D_{-1}^2$$

$$P_{eq}(D_0^1) = B_{4eq}^2 (D_2^4 - D_{-2}^4) + B_{2eq}^2 (D_2^2 - D_{-2}^2)$$

$$P_{eq}(D_1^{-1}) = -B_{4eq}^{-1} D_1^4 - B_{4eq}^3 D_{-3}^4 - B_{2eq}^{-1} D_1^2$$

Les B_{keq}^q dépendent du champ cristallin des coefficients B_1^p .
On a les relations suivantes :

$$\frac{B_{4eq}^{-1}}{B_{4eq}^3} = -\frac{1}{\sqrt{7}} \quad , \quad \frac{B_{4eq}^2}{B_{4eq}^3} = \frac{2}{\sqrt{7}} \quad , \quad \frac{B_{2eq}^2}{B_{2eq}^{-1}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Par comparaison avec la table donnant le comportement des états $J = 2$ et $J = 4$ sous l'effet des opérations du groupe T_d (réf. 13, table A-19) ; nous vérifions que les composantes de l'opérateur $\vec{P}_{eq}$ se transforment comme celles de T_2 .

b) Calcul des forces d'oscillateur relatives.

La perturbation d'ordre le plus bas donnant un élément de matrice non nul pour la transition dipolaire électrique entre 6A_1 et 4E est celle qui fait intervenir une fois $\mathcal{H}_{so}$ et une fois $\vec{P}_{eq}$. Pour une polarisation parallèle à $[001]$, nous obtenons, à un facteur près, la force d'oscillateur suivante :

$$\sigma[\Gamma^*({}^6A_1) \rightarrow \Gamma'^*({}^4E)] = \frac{\sum_{({}^6A_1)M_{Y*}} \sum_{({}^4E)M_{Y*'}} \left| \sum_{({}^4T_1)\Gamma^*M_{Y*}J} \right|}{\times \frac{\langle ({}^6A_1)\Gamma^*M_{Y*} | \mathcal{H}_{so} | ({}^4T_1)\Gamma^*M_{Y*}J \rangle \langle ({}^4T_1)\Gamma^*M_{Y*}J | P_{eq}(D_O^1) | ({}^4E)\Gamma'^*M_{Y*'} \rangle}{W({}^6A_1) - W({}^4T_1)}} \Bigg|^2$$

où $\Gamma^*({}^6A_1)$ représente soit $\Gamma_7({}^6A_1)$ soit $\Gamma_8({}^6A_1)$ et $\Gamma'^*({}^4E)$ $\Gamma_6({}^4E)$, $\Gamma_7({}^4E)$ ou $\Gamma_8({}^4E)$

Seuls les états 4T_1 interviennent comme états intermédiaires car le moment orbital appartient à T_1 dans le groupe T_d et que $\vec{P}_{eq}$ ne change pas le spin.

En lumière naturelle, pour un cristal cubique on obtient le même résultat pour les polarisations parallèles à $[100]$ et $[010]$, la force d'oscillateur totale vaut trois fois celle obtenue en prenant $P_{eq}(D_O^1)$.

La force d'oscillateur (au même facteur près) pour la transition dipolaire électrique ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$ est donnée par la formule suivante :

$$\begin{aligned}
 \sigma[\Gamma^*(^6A_1) \rightarrow \Gamma(^4A_1)] &= \frac{\sum_{(^6A_1)M_{\gamma^*}} \sum_{(^4A_1)\Gamma_8 M_{\gamma^*}}}{\left| \sum_{(^4T_1)\Gamma^* M_{\gamma^* \frac{5}{2}}} \sum_{(^4T_1)\Gamma_8 M_{\gamma^* \frac{3}{2}}} \right|} \\
 &\times \langle (^6A_1)\Gamma^* M_{\gamma^*} | \mathcal{H}_{so} | (^4T_1)\Gamma^* M_{\gamma^* \frac{5}{2}} \rangle \langle (^4T_1)\Gamma^* M_{\gamma^* \frac{5}{2}} | P_{eq}(D_0^1) | (^4T_1)\Gamma_8 M_{\gamma^* \frac{3}{2}} \rangle \\
 &\times \langle (^4T_1)\Gamma_8 M_{\gamma^* \frac{3}{2}} | \mathcal{H}_{so} | (^4A_1)\Gamma_8 M_{\gamma^*} \rangle \times \frac{1}{[W(^6A_1) - W(^4T_1)] [W(^4A_1) - W(^4T_1)]} \\
 &+ \frac{\sum_{(^4T_1)\Gamma^* M_{\gamma^* \frac{5}{2}}} \sum_{(^4T_2)\Gamma^* M_{\gamma^* J}} \langle (^6A_1)\Gamma^* M_{\gamma^*} | \mathcal{H}_{so} | (^4T_1)\Gamma^* M_{\gamma^* \frac{5}{2}} \rangle}{\left| \sum_{(^4T_1)\Gamma^* M_{\gamma^* \frac{5}{2}}} \sum_{(^4T_2)\Gamma^* M_{\gamma^* J}} \langle (^4T_1)\Gamma^* M_{\gamma^* \frac{5}{2}} | \mathcal{H}_{so} | (^4T_2)\Gamma^* M_{\gamma^* J} \rangle \langle (^4T_2)\Gamma^* M_{\gamma^* J} | P_{eq}(D_0^1) | (^4A_1)\Gamma_8 M_{\gamma^*} \rangle \right|} \\
 &\times \frac{1}{[W(^6A_1) - W(^4T_1)] [W(^4A_1) - W(^4T_2)]} \Bigg|^2
 \end{aligned}$$

Le calcul explicite du rapport de la force d'oscillateur de la transition $^6A_1 \rightarrow ^4A_1$ à celle de la transition $^6A_1 \rightarrow ^4E$ est donnée dans l'appendice A5. Le calcul donne comme valeur ;

$$\frac{\sigma [(^6A_1) \rightarrow (^4A_1)]}{\sigma [(^6A_1) \rightarrow \Gamma_7(^4E)]} = 6,5 \times 10^{-3}$$

Compte tenu du rapport signal sur bruit de la raie $(^6A_1 \rightarrow ^4E)$, nous voyons que la transition $^6A_1 \rightarrow ^4A_1$ est trop fortement interdite pour être visible.

On sait d'après le spectre R.P.E que pour le Mn^{++} dans le ZnS les niveaux $\Gamma_7(^6A_1)$ et $\Gamma_8(^6A_1)$ ne sont séparés que par $23,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} / 21/$. Cette différence ne peut être observée sur le spectre optique et sera négligée par la suite.

Le calcul des forces dipolaires relatives en lumière non polarisée, à un facteur multiplicatif près qui fait intervenir le coefficient de spin-orbite et le champ cristallin, donne les valeurs suivantes :

Transition	Force d'oscillateur	
	Expérimentale	Théorique
=====		
${}^6A_1 \rightarrow \Gamma_6({}^4E)$	0,49	0,4
${}^6A_1 \rightarrow \Gamma_8({}^4E)$	0,95	1
${}^6A_1 \rightarrow \Gamma_7({}^4E)$	0,56	0,6

Nous voyons que ces valeurs sont en accord avec l'expérience

4 - EFFET DES CONTRAINTES UNIAXIALES

a) Contraintes appliquées parallèlement à l'axe $[1\bar{1}0]$

α) Dédoublement des niveaux

Lorsque la pression P est appliquée parallèlement à l'axe $[1\bar{1}0]$ seules les contraintes suivantes sont non nulles :

$$\sigma_1 = \sigma_2 = -\sigma_6 = \frac{P}{2}$$

La notation employée est la notation matricielle de Voigt.

$$11 \leftrightarrow 1, \quad 22 \leftrightarrow 2, \quad 33 \leftrightarrow 3,$$

$$23 = 32 \leftrightarrow 4, \quad 13 = 31 \leftrightarrow 5, \quad 12 = 21 \leftrightarrow 6$$

$$\epsilon_{ki} = \epsilon_{ik} \text{ quels que soient } k \text{ et } i$$

$$\epsilon_{ii} = \epsilon_{ii}, \quad \epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \epsilon_{ij} \text{ si } i \neq j$$

Ces composantes sont repérées par rapport à la base $[100]$, $[010]$ et $[001]$.

En ce qui concerne les déformations, il est plus facile d'utiliser des combinaisons linéaires des composantes cartésiennes. qui se transforment comme les composantes des représentations irréductibles de T_d . Les composantes non nulles $\epsilon(r, M_\gamma)$ du tenseur des déformations sont :

$$\epsilon(A_1) = \frac{1}{3} (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3) = (s_{11} + 2s_{12})P/3$$

$$\epsilon(E_\theta) = - (\epsilon_1 + \epsilon_2 - 2\epsilon_3) = -(s_{11} - s_{12})P$$

$$\epsilon(T_{20}) = \frac{i}{2} \epsilon_6 = i s_{44} P/4$$

Les s_{ij} sont les composantes du tenseur d'élasticité. Les s_{ij} sont tabulés dans la référence 17 et P est mesuré.

Par un modèle approprié nous pouvons relier la perturbation ΔV de l'énergie de l'ion à la déformation. Dans l'hypothèse d'une relation linéaire, on pourra écrire :

$$\Delta V = \Delta V(A_1) + \Delta V(E_\theta) + \Delta V(T_{20})$$

Les déformations n'ont pas d'effet au premier ordre des perturbations sur le niveau 4E . En effet celui-ci provient d'un terme spectroscopique issu d'une configuration d'une couche à demi pleine ($3d^5$). Les éléments de matrice $\langle r_i^* M_{\gamma i}^* | \Delta V | r_j^* M_{\gamma j}^* \rangle$ sont tous nuls car ΔV étant un opérateur à un électron, l'élément de matrice considéré change de signe lorsque l'on passe des électrons aux trous. Il faut mener le calcul de perturbation au second ordre pour qu'il y ait un effet de la pression sur les niveaux. Le calcul montre que la contribution principale à ce dédoublement provient des éléments de matrice faisant intervenir une fois l'interaction spin-orbite et une fois la variation de potentiel ΔV .

Nous avons vu que $\mathcal{H}_{so}$ ne peut relier 4E qu'aux états de symétrie 2T_1 , 4T_1 , 2T_2 et 4T_2 . La réduction dans T_d du produit tensoriel des représentations irréductibles suivantes donne :

$$E \otimes A_1 \rightarrow E$$

$$E \otimes E \rightarrow A_1 \oplus A_2 \oplus E$$

$$E \otimes T_2 \rightarrow T_1 \oplus T_2$$

Seule la déformation de type T_2 donnera les éléments de matrice non nuls. Nous n'aurons donc à calculer que $\Delta V(T_{20})$. Les éléments de matrice sont donnés dans le tableau 2.

TABLeAU 2

	$r_6 + \frac{1}{2}$	$r_7 + \frac{1}{2}$	$r_8 - \frac{3}{2}$	$r_8 + \frac{1}{2}$
$r_6 + \frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}X$	$+\frac{1}{2}Z$	$+Z$	0
$r_7 + \frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}Z^*$	$+\frac{3}{2}X$	0	$+Z$
$r_8 - \frac{3}{2}$	$+Z^*$	0	0	$+\frac{1}{2}Z$
$r_8 + \frac{1}{2}$	0	$+Z^*$	$+\frac{1}{2}Z^*$	0
=====				

Tableau 2 : Eléments de matrice dus au champ cristallin $\Delta V(T_{20})$ et à l'interaction spin-orbite pour $P || [1\bar{1}0]$.

X et Z sont définis ultérieurement.

Dans ce tableau, seuls les éléments linéaires en pression sont donnés. Les termes quadratiques en pression donnent une contribution beaucoup plus faible. L'énergie du niveau r_8 non perturbé est prise comme origine des énergies. La valeur $3X$ représente la différence d'énergie à pression nulle entre les raies r_6 et r_7 . Z est égal à :

$$Z = \frac{2i\sqrt{5}}{3\sqrt{21}} \zeta \left(\langle E_\epsilon | \Delta V(T_{20}) | T_{10}(F) \rangle p_{\beta\beta} + \langle E_\epsilon | \Delta V(T_{20}) | T_{10}(P) \rangle p_{\alpha\beta} \right) \\ + \frac{2i}{\sqrt{21}} \zeta \langle E_0 | \Delta V(T_{20}) | T_{20}(F) \rangle p'_{\beta\beta}$$

Les p et p' ont été définis précédemment (I-6-b)

Les valeurs propres de cette matrice 8×8 sont toutes doubles (ce qui est normal car la pression ne lève pas la dégénérescence de Kramers) et égales à $\pm \frac{1}{2}|Z|$ et $\pm \frac{3}{2}(X^2 + |Z|^2)^{1/2}$.

Ce qui donne en fonction de P , deux droites symétriques issues de $r_8(\pm \frac{1}{2}|Z|)$ et deux branches d'hyperbole, l'une issue de r_6 et l'autre de r_7 . Les asymptotes sont les droites $\pm \frac{3}{2}|Z|$. Ceci est bien le comportement des raies expérimentales si l'on superpose à ce spectre théorique un déplacement linéaire du centre de gravité des raies en fonction de la pression.

Les paramètres expérimentaux X et $|Z|$ sont fixés de la manière suivante : on détermine la valeur de X par la mesure du dédoublement pour $P = 0$; on peut ensuite mesurer la valeur de Z en faisant coïncider les variations théoriques et expérimentales (fig. 4).

$$\text{Nous obtenons : } |Z|_{\text{exp}} = 23 \times 10^{-10} \text{ cm/dyne}$$

Afin de calculer la valeur théorique de Z il convient d'expliciter ΔV en fonction des opérateurs tensoriels D_p^t définis au paragraphe I-6-b.

$$\Delta V(T_{20}) = [B_2^2 (D_{-2}^2 - D_2^2) + B_4^2 (D_{-2}^4 - D_2^4)] \epsilon(T_{20})$$

La méthode de calcul de B_2^2 et B_4^2 à partir d'un modèle de charges ponctuelles est indiquée dans l'appendice A1. Le calcul donne :

$$Z = - \frac{2\sqrt{15}}{441} \zeta [p_{\beta\beta} (2\sqrt{30} \langle r^2 \rangle B_2^2 + \frac{13\sqrt{2}}{3} \langle r^4 \rangle B_4^2) \\ + p_{\alpha\beta} \frac{14\sqrt{2}}{3} \langle r^4 \rangle B_4^2 \\ + p'_{\beta\beta} (\frac{2\sqrt{30}}{5} \langle r^2 \rangle B_2^2 - \sqrt{2} \langle r^4 \rangle B_4^2)] \epsilon(T_{20})$$

Dans un modèle de charges ioniques, en tenant compte seulement des premiers voisins on a :

$$B_2^2 = \frac{8\sqrt{6}}{9} |ee_{\text{eff}}| / R^3$$

$$B_4^2 = \frac{20\sqrt{10}}{9} |ee_{\text{eff}}| / R^5$$

e et e_{eff} sont respectivement la charge de l'électron et la charge efficace du plus proche voisin. R est la distance anion-cation. On peut déduire $\langle r^4 \rangle B_4^2$ de la valeur expérimentale du paramètre de champ cubique, en effet :

$$(|ee_{\text{eff}}| \langle r^4 \rangle) / R^5 = -\frac{27}{2} Dq$$

Puisque nous ne pouvons obtenir $(|ee_{\text{eff}}| \langle r^2 \rangle) / R^3$ à partir de mesures expérimentales nous utilisons la formule donnée par M. Blume et R. Orbach /15/. La valeur approchée de $\langle r^2 \rangle / \langle r^4 \rangle$ provient des calculs de Freeman et Watson pour l'ion libre :

$$\langle r^2 \rangle = 0,28 \langle r^4 \rangle / a_0^2$$

a_0 est le premier rayon de Bohr

En prenant $Dq = -420 \text{ cm}^{-1}$, $s_{44} = 0,243 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ /16/ et $\zeta = 300 \text{ cm}^{-1}$ on obtient :

$$Z_{\text{th}} = 2,62 \times 10^{-10} \text{ cm/dyne}$$

Ce résultat est loin d'être satisfaisant puisqu'il diffère par un ordre de grandeur de la valeur expérimentale. Cependant, étant donné la simplicité du modèle utilisé, on ne pouvait espérer un accord très étroit avec l'expérience.

B) Déplacement du centre de gravité

La variation du centre de gravité est due à la déformation de type A_1 car celles qui ont une autre symétrie ont une trace nulle. Afin d'obtenir une variation du centre de gravité linéaire en pression, il faut faire un calcul de perturbation au troisième ordre

au moins pour trouver le premier élément de matrice non nul. Ainsi par exemple pour le niveau Γ_6 (4E) on a :

$$\sum_{S\Gamma_i} \frac{\langle \Gamma_6(^4E) | \mathcal{H}_{so} | ^{2S+1}\Gamma_i \rangle \langle ^{2S+1}\Gamma_i | \Delta V(A_1) | ^{2S+1}\Gamma_i \rangle \langle ^{2S+1}\Gamma_i | \mathcal{H}_{so} | \Gamma_6(^4E) \rangle}{[W(^4E) - W(^{2S+1}\Gamma_i)]^2}$$

On peut remarquer qu'aucune raison ne justifie l'égalité des éléments de matrice ayant pour états initial et final Γ_6 , Γ_7 ou Γ_8 . (Voir par exemple la contribution de $\mathcal{H}_{so}$ au deuxième ordre (II-B-2-b) différente pour les trois états).

Le calcul pour le niveau Γ_6 (4E), conduit à la variation d'énergie suivante :

$$- 3,5 \times 10^{-12} \text{ cm/dyne}$$

Cette valeur est très petite devant la valeur expérimentale de

$$- 5,25 \times 10^{-9} \text{ cm/dyne.}$$

En étudiant l'effet des pressions hydrostatiques sur le spectre du ZnS:Mn, T. Koda et col. /14/ ont obtenu un déplacement de $- 11,3 \times 10^{-9}$ cm/dyne. Nous voyons donc que la valeur théorique du déplacement du centre de gravité, dans l'hypothèse du champ cristallin, est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle obtenue expérimentalement. Lorsque l'on effectue une compression hydrostatique ou une déformation de type A_1 d'un cristal on fait varier la distance relative entre l'ion métallique et le ligande. Ceci provoque une modification des fonctions d'ondes et par suite, du nuage électronique ; ce qui entraîne une variation des intégrales coulombiennes et d'échanges et par suite un déplacement du niveau 4E . Il est probable que le déplacement du centre de gravité est lié à cet effet.

Jusqu'à présent nous n'avons pas tenu compte de la présence des deux sites cubiques dans notre cristal. Nous avons vérifié que l'effet d'une pression $\vec{P} || [1\bar{1}0]$ sur les niveaux d'énergie 4E est le même pour ces deux sites. Nous allons voir maintenant qu'il n'en sera pas de même pour les expériences en lumière polarisée.

γ) Forces d'oscillateurs relatives des raies en lumière polarisée.

Nous étudions l'intensité relative des raies d'absorption entre le niveau 6A_1 et les états issus du niveau 4E étudié ci-dessus. En présence d'une contrainte ($\vec{P} || [1\bar{1}0]$) ces états sont les états propres de la matrice du tableau 2. Leurs composantes par rapport à la base $\{r_6 \pm \frac{1}{2}, r_7 \pm \frac{1}{2}, r_8 \pm \frac{3}{2}, r_8 \pm \frac{1}{2}\}$ sont données dans le tableau 3.

TABEAU 3

	$r_6 \pm \frac{1}{2}$	$r_7 \pm \frac{1}{2}$	$r_8 \pm \frac{3}{2}$	$r_8 \pm \frac{1}{2}$
$\lambda_1:$	1	$\pm i$	$i(+1 + 3/2 \operatorname{tg} \theta)$	$\pm(-1 + 3/2 \operatorname{tg} \theta)$
$\lambda_2:$	1	$\mp i$	$i(-1 + 3/2 \operatorname{tg} \theta)$	$\mp(1 + 3/2 \operatorname{tg} \theta)$
$\lambda_3:$	$\left(\frac{1}{\operatorname{tg} \theta} - \frac{1}{\sin \theta} \left(\frac{27}{8 \sin^2 \theta} - \frac{3}{8} \right) + \frac{3}{2 \sin \theta} \right) \pm i \left(\frac{9}{8 \sin^2 \theta} + \frac{3}{8} \right) \left[\frac{3}{4} + \frac{3}{2 \sin \theta} \left(\frac{3}{2 \operatorname{tg} \theta} - \frac{3}{2 \sin \theta} \right) \right] \pm \left(\frac{-3}{2 \sin \theta} + \frac{3}{4 \operatorname{tg} \theta} \right)$			
$\lambda_4:$	$\left(\frac{1}{\operatorname{tg} \theta} + \frac{1}{\sin \theta} \left(\frac{27}{8 \sin^2 \theta} - \frac{3}{8} \right) - \frac{3}{2 \sin \theta} \right) \pm i \left(\frac{9}{8 \sin^2 \theta} + \frac{3}{8} \right) \left[\frac{3}{4} - \frac{3}{2 \sin \theta} \left(\frac{3}{2 \operatorname{tg} \theta} + \frac{3}{2 \sin \theta} \right) \right] \pm \left(\frac{3}{2 \sin \theta} + \frac{3}{4 \operatorname{tg} \theta} \right)$			

Tableau 3 : Les coefficients correspondent à des vecteurs propres non normalisés. Les signes supérieurs des coefficients correspondent aux signes supérieurs des fonctions d'onde de la base.

θ est défini par $\theta = \operatorname{arctg} (|Z|/X)$

$$\lambda_1 = \frac{1}{2}|Z|, \quad \lambda_2 = -\frac{1}{2}|Z|, \quad \lambda_3 = \frac{3}{2}(X^2 + |Z|^2)^{1/2}, \quad \lambda_4 = -\frac{3}{2}(X^2 + |Z|^2)^{1/2}$$

Nous notons $\sigma(\pi)$ la force d'oscillateur relative d'absorption de la lumière polarisée suivant l'axe cristallographique $[1\bar{1}0]$, $\sigma(\sigma_1)$ suivant l'axe $[110]$ et $\sigma(\sigma_2)$ suivant l'axe $[001]$.

Les composantes normalisées des vecteurs propres donnés dans le tableau 3 sont notées $(\Gamma^* M_{Y*})$. L'appendice 5 donne, à un même facteur près, les éléments de matrice du moment dipolaire électrique entre les états initiaux (6A_1) et les états de la base du tableau 3. On en déduit les forces d'oscillateur des différentes transitions (à un facteur près).

$$\begin{aligned} \sigma(\pi_{\sigma_1}) = & \frac{1}{20} \left| -(\Gamma_6 + \frac{1}{2}) + 2(\Gamma_8 + \frac{1}{2}) \pm i\sqrt{3}(\Gamma_7 + \frac{1}{2}) \right|^2 \\ & + \frac{1}{20} \left| 3^{-1/2}(\Gamma_6 - \frac{1}{2}) + \frac{4}{\sqrt{3}}(\Gamma_8 + \frac{1}{2}) \mp 3i(\Gamma_7 + \frac{1}{2}) \pm 2i(\Gamma_8 - \frac{3}{2}) \right|^2 \\ & + \frac{1}{12} \left| 2(\Gamma_6 + \frac{1}{2}) - (\Gamma_8 + \frac{1}{2}) \pm i\sqrt{3}(\Gamma_8 - \frac{3}{2}) \right|^2 \end{aligned}$$

Le signe supérieur correspond à $\sigma(\pi)$ et le signe inférieur à $\sigma(\sigma_1)$.

$$\sigma(\sigma_2) = \frac{2}{5} \left| (\Gamma_6 + \frac{1}{2}) + (\Gamma_8 + \frac{1}{2}) \right|^2 + \frac{3}{5} \left| (\Gamma_7 + \frac{1}{2}) + (\Gamma_8 - \frac{3}{2}) \right|^2$$

Dans ce calcul nous avons négligé le mélange des niveaux intermédiaires $|({}^4T_1) \Gamma^* M_{Y*} J\rangle$ par la déformation ce qui est justifié puisque l'interaction spin-orbite est beaucoup plus forte que ΔV (voir tableau 4).

Dans les mesures en lumière polarisée, la présence des deux sites intervient. Dans nos expériences le champ électrique de la lumière incidente était dans le plan $[1\bar{1}0]$ et faisait un angle $\theta = 27^\circ$ avec l'axe $[111]_w$ (fig.16). α est l'angle entre $[111]_w$ et $[001]$ on obtient :

$$\sigma(\vec{E} \parallel \vec{P}) = 2\sigma(\theta)$$

$$\sigma(\vec{E} \perp \vec{P}) = \sigma(\sigma_1) [\cos^2(\alpha - \theta) + \cos^2(\alpha + \theta)] + \sigma(\sigma_2) [\sin^2(\alpha - \theta) + \sin^2(\alpha + \theta)]$$

$\sigma(\pi)$, $\sigma(\sigma_1)$ et $\sigma(\sigma_2)$ sont les forces d'oscillateur relatives pour un site (site non prime).

Les valeurs théoriques relatives des forces d'oscillateur calculées pour $P = -16 \times 10^8$ dyne/cm² sont données dans le tableau 4.

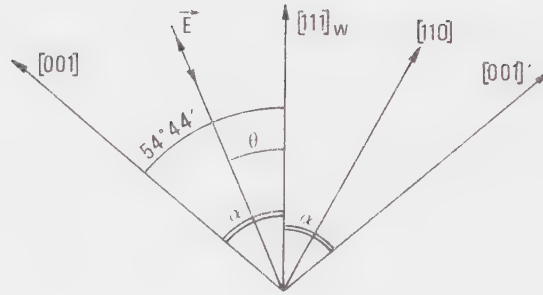


Fig. 16 - Figure indiquant la direction du champ électrique par rapport aux axes cristallins.

TABLEAU 4

Valeurs propres	$\frac{3}{2}(X^2 + Z ^2)^{1/2}$	$+\frac{1}{2} Z $	$-\frac{1}{2} Z $	$-\frac{3}{2}(X^2 + Z ^2)^{3/2}$
Force dipolaire $\vec{E} \parallel \vec{P}$				
Théoriques	1,0	0,65	0,10	0,25
	(1,06)	(0,64)	(0,10)	(0,18)
Expérimentales	0,56	0,69	0,39	0,36
$\vec{E} \perp \vec{P}$				
Théoriques	0,26	0,44	0,64	0,38
	(0,28)	(0,56)	(0,60)	(0,52)
Expérimentales	0,4	0,49	0,42	0,40

Tableau 4 : Forces d'oscillateur relatives en lumière polarisée.
Les valeurs données entre parenthèses sont obtenues en tenant compte du mélange des niveaux 4T_1 par la déformation.

Les conditions expérimentales permettent une comparaison des forces d'oscillateur des différentes raies pour une polarisation donnée mais non une comparaison directe entre les spectres (fig.5) pour les deux polarisations différentes. En effet, l'intensité excitatrice est atténuée d'un facteur 2,2 environ pour la polarisation perpendiculaire. Ceci est dû au fait que le champ électrique est alors perpendiculaire aux traits du réseau monochromateur.

Les valeurs calculées ci-dessus décrivent à peu près correctement les effets de polarisation observés expérimentalement

D'une part il y a désaccord pour la raie à $-\frac{1}{2}|Z|$, d'autre part, les valeurs calculées rendent bien compte de la diminution relative d'amplitude des deux raies à haute énergie par rapport à celles de basse énergie lorsque l'on passe de $\vec{E} \parallel \vec{P}$ à $\vec{E} \perp \vec{P}$.

Les effets de polarisation sont identiques pour les groupes A et C (fig.5). La résolution est meilleure pour le groupe A que pour le groupe C (ce qui explique l'élargissement des raies).

b) Contraintes appliquées parallèlement à l'axe $[111]_w$

Lorsque la contrainte $\vec{P}$ est appliquée suivant l'axe cristallographique $[111]_w$ seules les contraintes suivantes sont non nulles :

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = \frac{1}{3} P$$

Ce qui donne comme composantes non nulles du tenseur des déformations, les combinaisons suivantes :

$$\epsilon(A_1) = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = (s_{11} + 2s_{12}) P$$

$$\epsilon(T_{21}) = \frac{-i}{2\sqrt{2}} (\epsilon_4 + i\epsilon_5) = e^{-i\pi/4} s_{44} P/6$$

$$\epsilon(T_{20}) = e^{i\pi/2}/2 \epsilon_6 = e^{i\pi/2} s_{44} P/6$$

$$\epsilon(T_{2-1}) = \frac{i}{2\sqrt{2}} (\epsilon_4 - i\epsilon_5) = e^{i\pi/4} s_{44} P/6$$

Nous notons que dans ce cas, les trois composantes de $\epsilon(T_2)$ interviennent, alors que dans le cas $P||[1\bar{1}0]$ seule $\epsilon(T_{20})$ intervenait.

La variation d'énergie associée à l'ensemble des déformations de type T_2 est équivalente à celle créée par un champ de symétrie C_{3V} dont l'axe de symétrie est $[111]_W$. Sous l'action d'une telle perturbation le niveau 4E se décompose en quatre niveaux distincts :

$$(^4E)_{C_{3V}} \longrightarrow 3\Gamma_4 + \{\Gamma_5 + \Gamma_6\}$$

Les fonctions de base des représentations Γ_5 et Γ_6 sont conjuguées par renversement du temps.

Nous avons calculé la levée de dégénérescence de 4E dans le système d'axes trigonaux suivants : $[11\bar{2}]$, $[\bar{1}10]$ et $[111]_W$. Dans ce système d'axes la variation du champ cristallin est donnée par :

$$\Delta V_{C_{3V}} = (B_2^0 D_0^2 + B_4^0 D_0^4) s_{44} P/6$$

avec $B_2^0 = -\frac{16}{3} \frac{|e_{eff}|}{R^3}$ et $B_4^0 = -20 \frac{|e_{eff}|}{R^5}$

Les éléments de matrice de $\mathcal{H}_{so} + \Delta V_{C_{3V}}$ par rapport à la base propre de l'hamiltonien du champ cristallin cubique exprimée dans les axes trigonaux sont données dans le tableau 5.

	$\Gamma_6^{+\frac{1}{2}}$	$\Gamma_7^{+\frac{1}{2}}$	$\Gamma_8^{-\frac{3}{2}}$	$\Gamma_8^{+\frac{1}{2}}$	$\Gamma_6^{-\frac{1}{2}}$	$\Gamma_7^{-\frac{1}{2}}$	$\Gamma_8^{+\frac{3}{2}}$	$\Gamma_8^{-\frac{1}{2}}$
$\Gamma_6^{+\frac{1}{2}}$	$-\frac{3}{2}X+U$	A	-2A	0	0	C	-C	B
$\Gamma_7^{+\frac{1}{2}}$		$\frac{3}{2}X+U$	0	-2A	-C	0	-B	-C
$\Gamma_8^{-\frac{3}{2}}$			U	A	-C	-B	0	-C
$\Gamma_8^{+\frac{1}{2}}$				U	B	-C	C	0
$\Gamma_6^{-\frac{1}{2}}$					$-\frac{3}{2}X+U$	-A	-2A	0
$\Gamma_7^{-\frac{1}{2}}$		Conjugué complexe				$\frac{3}{2}X+U$	0	-2A
$\Gamma_8^{+\frac{3}{2}}$							U	-A
$\Gamma_8^{-\frac{1}{2}}$								U

Tableau 5 : Eléments de matrice du champ cristallin induit par la pression et le spin-orbite pour $P||[111]_w$

avec : $A = 2e^{i\pi/2}Y$, $B = -2\sqrt{6}e^{3i\pi/4}Y$, $C = 2\sqrt{2}e^{i\pi/4}Y$

$$\begin{aligned}
 Y &= \frac{5\sqrt{3}}{189} \zeta s_{44} P [p_{\beta\beta} (\frac{1}{7} \langle r^2 \rangle_{B_2^0} + \frac{13}{189} \langle r^4 \rangle_{B_4^0}) \\
 &\quad + p_{\alpha\beta} \frac{2}{27} \langle r^4 \rangle_{B_4^0} \\
 &\quad + p'_{\beta\beta} (\frac{1}{35} \langle r^2 \rangle_{B_2^0} - \frac{1}{63} \langle r^4 \rangle_{B_4^0})] \\
 U &= \frac{10}{21} (s_{44}P)^2 \left[\frac{1}{49} p_{\beta\beta} (\langle r^2 \rangle_{B_2^0} + \frac{13}{27} \langle r^4 \rangle_{B_4^0})^2 \right. \\
 &\quad + \frac{4}{729} p_{\beta\beta} (\langle r^4 \rangle_{B_4^0})^2 \\
 &\quad + \frac{4}{189} p_{\alpha\beta} (\langle r^2 \rangle_{B_2^0} + \frac{13}{27} \langle r^4 \rangle_{B_4^0}) (\langle r^4 \rangle_{B_4^0}) \\
 &\quad \left. + \frac{5}{441} p'_{\beta\beta} (-\frac{1}{5} \langle r^2 \rangle_{B_2^0} + \frac{1}{9} \langle r^4 \rangle_{B_4^0})^2 \right]
 \end{aligned}$$

On obtient en utilisant les valeurs numériques de la référence 17 :

$$\begin{aligned}
 U &= -6,6 \times 10^{-20} P^2 & Y &= 0,3 \times 10^{-10} P \\
 U \text{ et } Y &\text{ sont exprimés en cm}^{-1} \text{ et } P \text{ en dyne/cm}^2.
 \end{aligned}$$

Les positions relatives des niveaux en fonction de la pression appliquée sont obtenus en diagonalisant la matrice du tableau 5. Le résultat est représenté sur la figure 17. Pour $P = -36 \times 10^8$ dyne/cm² le dédoublement théorique du niveau Γ_8 est de l'ordre de 1 cm⁻¹. Ce dédoublement est difficilement observable expérimentalement mais peut expliquer l'élargissement de la raie.

L'étude qui précède nous permet de nous demander si les expériences ont bien porté sur des ions en site de symétrie T_d . En effet, on ne pouvait écarter à priori la possibilité que le Mn^{++} occupe un site axial (par exemple le site PS analogue à la wurtzite).

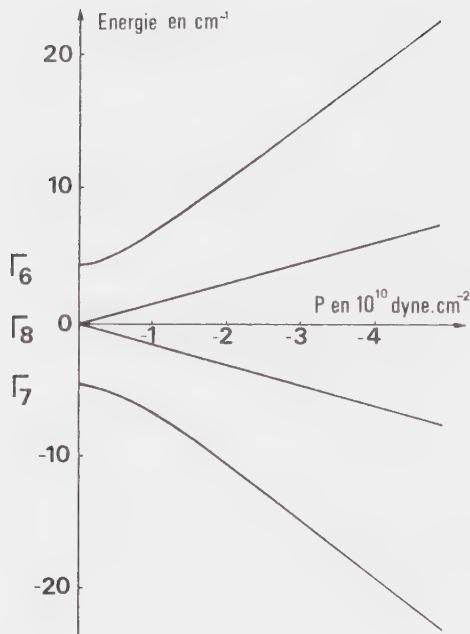


Fig. 17 - Dédoublément théorique en fonction de la pression appliquée pour $\vec{P}$ parallèle à $[111]_w$

Pour un tel site, l'influence du champ cristallin est analogue à celle de la pression calculée ci-dessus. Les valeurs numériques des paramètres du champ cristallin donné par C. Barthou /22/ permettent de calculer une séparation du niveau Γ_8 de 3cm^{-1} . Etant donné la finesse des raies, cette séparation devrait être observable ce qui n'est pas le cas pour nos spectres.

5 - EFFET DES CONTRAINTES SUR LE ZnSe:Mn

Nous avons vu dans le paragraphe II-A-4 de la partie expérimentale l'influence d'une contrainte uniaxiale P sur le spectre d'excitation du ZnSe:Mn.

Le calcul des énergies propres pour P parallèle à l'axe $[1\bar{1}0]$, en supposant le dédoublement nul pour $P = 0$, conduit aux

valeurs suivantes :

$$\pm \frac{1}{2}|Z| \quad , \quad \pm \frac{3}{2}|Z| \quad Z = 2,8 \times 10^{-10} \text{ cm/dyne}$$

La valeur Z a été calculée par la méthode exposée au paragraphe II-B-4-a- α et en utilisant les paramètres connus du ZnSe (coefficients d'élasticité, paramètres du champ cristallin).

Lorsque l'on prend comme énergie de référence celle du centre de gravité des raies expérimentales le déplacement de celles-ci, peut effectivement se mettre sous la forme $\pm \frac{1}{2}|Z|$, $\pm \frac{3}{2}|Z|$.

La valeur expérimentale $|Z| = 76 \times 10^{-10}$ cm/dyne , obtenue à partir de la figure 9, est loin de correspondre à la valeur théorique ci-dessus. Pour l'instant, nous n'avons pas trouvé d'interprétation pour expliquer ce désaccord.

Pour $\vec{P} || [111]_w$, on obtient comme dédoublement du niveau r_8 la valeur suivante :

$$3 \times 10^{-10} \text{ cm/dyne}$$

Cette dernière valeur ne conduit à aucun dédoublement observable avec la pression maximale utilisée (-14×10^8 dyne/cm²). En fait, nous n'avons rien observé expérimentalement.

6 - EFFET DU CHAMP MAGNETIQUE SUR LE NIVEAU 4E DU $ZnS:Mn$ EN SYMETRIE T_d

Lorsque l'ion paramagnétique est soumis à un champ magnétique extérieur $\vec{H}$, cette perturbation se traduit par l'apparition d'un terme supplémentaire dans l'hamiltonien du paragraphe II-A-2-a que l'on notera $\mathcal{H}_Z$

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B \left(\sum_i \vec{L}_i + 2 \sum_i \vec{S}_i \right) \cdot \vec{H}$$

La somme sur i s'effectue sur les électrons et μ_B est le magneton de Bohr.

Des expériences en champ pulsé ont été effectuées par V.V Yremenko et Y.A Popkov /26/. Ces derniers ont interprété leurs résultats en supposant que la symétrie locale est C_{3v} .

Nous allons montrer que contrairement à cette hypothèse, nos résultats s'interprètent bien dans le cadre de la symétrie T_d .

Pour l'interprétation des expériences nous ne tenons compte que des éléments de matrice suivants :

$$\langle \Gamma_M_Y(^4E) | (\sum_i \vec{s}_i) \cdot \vec{H} | \Gamma'_M_Y(^4E) \rangle$$

$$\text{et } \langle \Gamma_M_Y(^4E) | (\sum_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) \cdot \vec{H} | \Gamma_{eM_Ye} \rangle \langle \Gamma_{eM_Ye} | \mathcal{H}_{SO} | \Gamma'_M_Y(^4E) \rangle + \text{c.c.}$$

Les éléments de matrice considérés sont donnés dans l'appendice A - 3. La principale contribution dépendant du champ provient de la perturbation du premier ordre ($\langle \Gamma_M_Y | Z | \Gamma'_M_Y \rangle$). La contribution du second ordre est seulement 5% de la valeur totale. De plus les éléments de matrice qui ont un état 4T_2 comme état intermédiaire sont plus importants que ceux qui ont 4T_1 .

Nous avons tracé, sur les figures 18 et 19 les positions théoriques des raies ainsi que leur intensité relative. Les positions expérimentales sont indiquées par des triangles.

Nous pouvons voir que dans les deux cas ($\vec{H} || [1\bar{1}0]$ et $\vec{H} || [111]_w$) l'accord entre les valeurs expérimentales et théoriques est relativement satisfaisant.

Les spectres d'excitation obtenus pour des polarisations circulaires droites et gauches lorsque $\vec{H}$ est parallèle à l'axe $|110|$ sont les mêmes (fig. 11 et fig. 12) en champ fort ($H = 100$ kOe). Ceci provient du fait que l'énergie Zeeman du niveau fondamental devient plus grande que kT . Seule la transition $^6A_1(M_S = -\frac{5}{2}) \rightarrow ^4E$ est alors importante à cause des populations relatives du niveau fondamental. Dans ce cas, les probabilités de transition pour les polarisations droites et gauches sont égales.

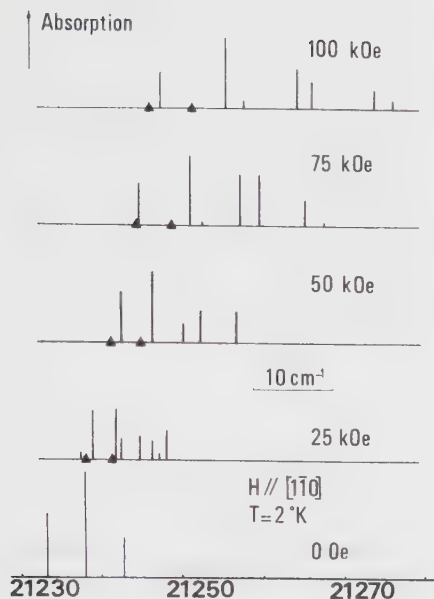


Fig. 18 - Positions théoriques et forces d'oscillateur relatives des composantes de la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ avec $\vec{H} \parallel [1\bar{1}0]$.

La lumière incidente est polarisée circulairement à gauche.

Les positions des raies expérimentales sont indiquées par des triangles.

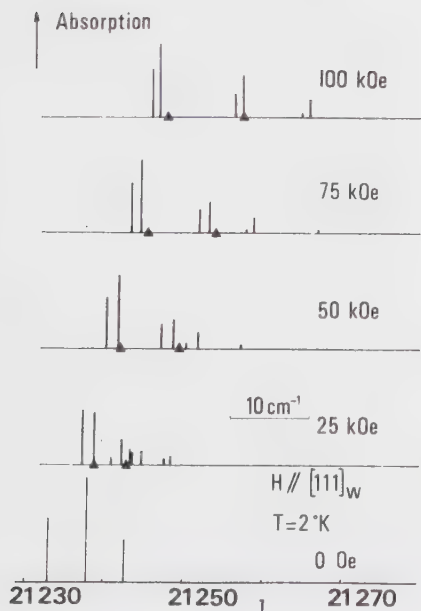


Fig. 19 - Positions théoriques et forces d'oscillateur relatives des composantes de la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ avec $\vec{H} \parallel [111]_w$.

La lumière incidente est naturelle.

Les positions des raies expérimentales sont indiquées par des triangles.

7 - CONCLUSION

Nous avons étudié le comportement des raies centrées à 21238 cm^{-1} pour le ZnS:Mn et à 21101 cm^{-1} pour le ZnSe:Mn sous l'effet d'une contrainte ou d'un champ magnétique externe intense.

Nous avons montré que ces comportements s'expliquaient si on supposait que les raies observées correspondaient uniquement aux transitions dipolaires électriques suivantes :

$$\Gamma_7(^6A_1) , \Gamma_8(^6A_1) \longrightarrow \Gamma_6(^4E) , \Gamma_7(^4E) \text{ et } \Gamma_8(^4E)$$

La transition $^6A_1 \longrightarrow ^4A_1$ ne peut intervenir dans la description des raies observées, puisqu'elle est très fortement interdite.

CHAPITRE III

DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE
SPIN-RESEAU D'UN ION $3d^5$ EN SYMETRIE T_d ET C_{3v}
DANS L'ETAT FONDAMENTAL

La résonance paramagnétique électronique des ions $3d^5$ en symétrie cubique et axiale a été beaucoup étudiée. Peu d'études ont cependant été entreprises sur la variation des paramètres de l'hamiltonien de spin sous l'influence des contraintes. Les premières mesures ont été faites par E.R. Feher /1/ pour le Mn^{++} et le Fe^{3+} dans le MgO. La majorité des expériences de ce type ont porté sur des ions autres que $3d^5$ /2 - 3/.

L'étude théorique du dédoublement du niveau 6S d'un ion $3d^5$ a été faite par R.R. Sharma, T.P. Das et R. Orbach /4 - 5 - 6/. Ils ont étudié les influences des interactions spin-spin et spin-orbite dans un modèle ionique et covalent. Ils ont analysé les cas

du MnF_2 /4/, du Mn^{++} dans le ZnF_2 /4 - 5/ et du Mn^{++} dans le MgO déformé /6/. Ils ont montré l'importance de ces interactions, combinées avec des déformations, sur le dédoublement en champ nul, ainsi que le peu d'effet de la covalence pour le Mn^{++} dans ces composés. Les effets de covalence peuvent être cependant importants pour certains environnements. P.S Han, T.P. Das et M.F. Rettig ont montré une très forte augmentation des interactions spin-spin et spin-orbite par la covalence pour le Fe^{3+} dans le chlorure d'hème /7/. Notre interprétation des coefficients spin-réseau sera fondée principalement sur la méthode de perturbation proposée par R.R. Sharma, T.P. Das et R. Orbach /4-5-6/.

A - ETUDE EXPERIMENTALE

1 - APPAREIL

Les expériences de R.P.E ont été réalisées sur un spectromètre 3 cm Varian V4502. Le système utilisé (fig.1) permet d'appliquer des forces jusqu'à 150 N sur des échantillons dans le domaine de température 77°K - 300°K. Des fentes pratiquées sur une face de la cavité permettent l'irradiation de l'échantillon. Le refroidissement est effectué à l'aide d'un flux gazeux d'azote froid. La pression est appliquée à l'aide d'un piston en quartz glissant dans un tube en quartz. On a percé des trous dans le tube au niveau du cristal afin de permettre un refroidissement rapide de l'échantillon. Ceci sera nécessaire pour l'étude du fer dans le sulfure de zinc car Fe^{3+} n'est stable qu'à la température de l'azote liquide.

On a placé de part et d'autre du cristal une rondelle plastique afin que la pression soit uniforme sur les faces du cristal. Pour les pressions appliquées dans nos expériences les résultats les meilleurs ont été obtenus avec du téflon ou du carton. La mise en place de l'échantillon dans une position parfaitement verticale et bien centrée est une opération longue et délicate.

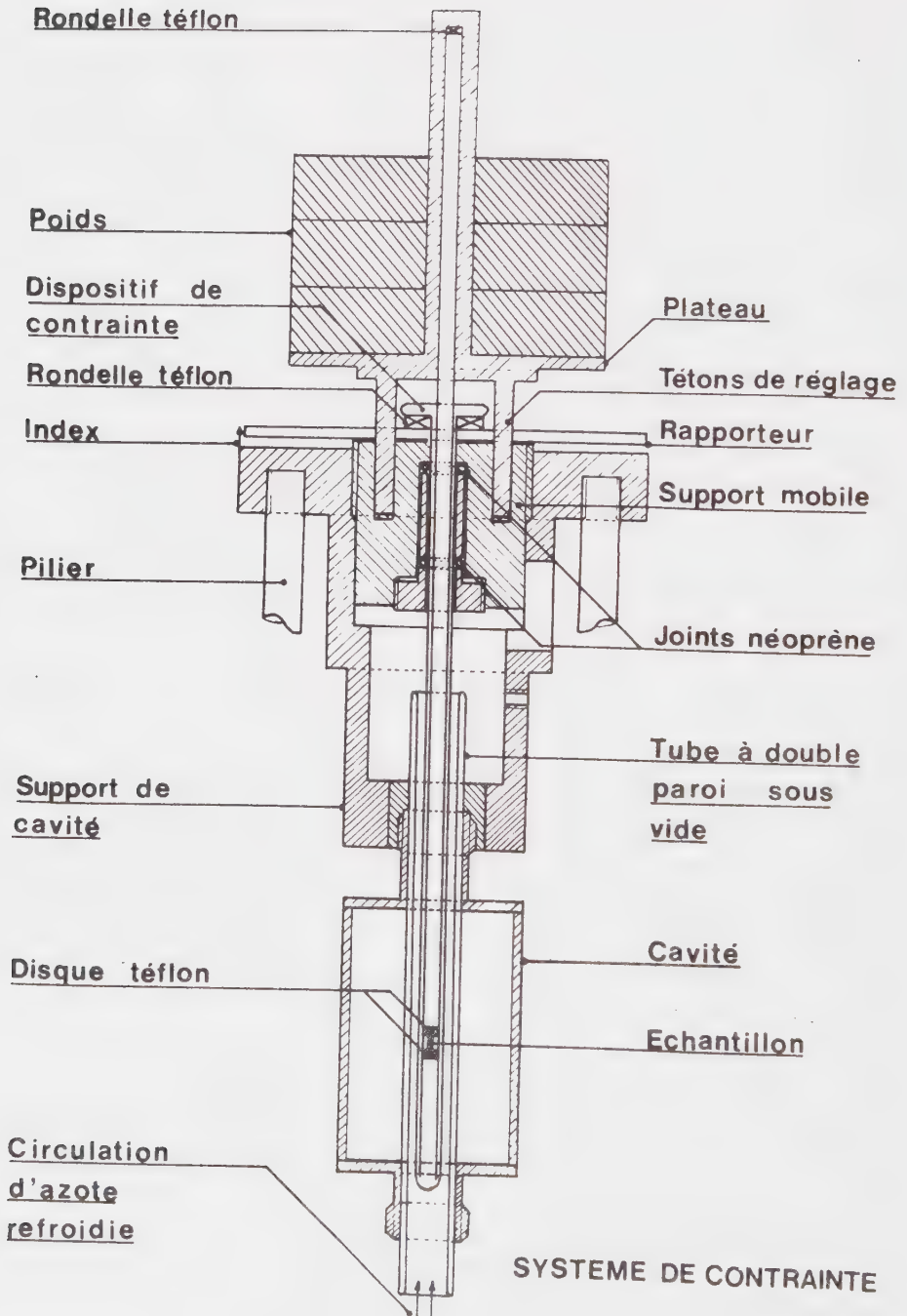


Fig. 1 - Schéma d'ensemble du système de contraintes

Si ces conditions sont remplies on peut se libérer de l'obligation d'utiliser des cristaux allongés dans la direction de la contrainte car la zone d'inhomogénéité due à celle-ci dans le cristal près des bords de contact est alors très réduite. Nous avons vérifié pour un échantillon de ZnS très petit ($1 \times 1,5 \times 2 \text{ mm}^3$) contenant à la fois du Fe^{3+} et du Mn^{++} que les résultats obtenus étaient les mêmes, dans le cas du Mn^{++} , que pour un cristal allongé. Dans toutes les autres manipulations nous avons utilisé des échantillons allongés.

La fréquence du klystron est asservie sur celle de la cavité. Lorsque l'on applique une pression sur le cristal il y a variation de la quantité de diélectrique présente dans la cavité, ce qui entraîne une variation de la fréquence du klystron et par là-même du champ magnétique de résonance. L'influence de la variation du facteur de remplissage sous l'action de la pression produit dans le cas le plus défavorable une erreur de 0,05 à 0,1 gauss.

A cause des frottements la force appliquée sur le cristal n'est pas toujours identique. L'incertitude est de l'ordre de 200 gf pour une force de 5 kgf. Le système d'application des contraintes est décrit sur la figure 1. Un poids de 500 gf est maintenu en permanence sur le plateau afin d'empêcher le déplacement de l'échantillon lors de la pose et de l'enlèvement des poids. Les deux tétons du plateau empêchent celui-ci d'exercer un couple sur le cristal lors des changements de poids. Enfin les quatre piliers supportant l'ensemble mobile et reposant sur l'électro-aimant, empêchent la cavité de subir un effort quelconque lors de la manipulation.

2 - METHODE DES MESURES

Afin de mesurer le déplacement de la raie R.P.E. sous contrainte, on peut mesurer la variation de sa distance par rapport à une raie insensible à la pression (fig. 2a). Cette méthode a été utilisée pour le Mn^{++} dans la blende. Nous avons mesuré le déplacement des raies ($\pm \frac{3}{2} \leftrightarrow \pm \frac{1}{2}$) par rapport à la raie ($+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$). La variation pouvait atteindre 3 gauss pour des raies séparées de 10 gauss.

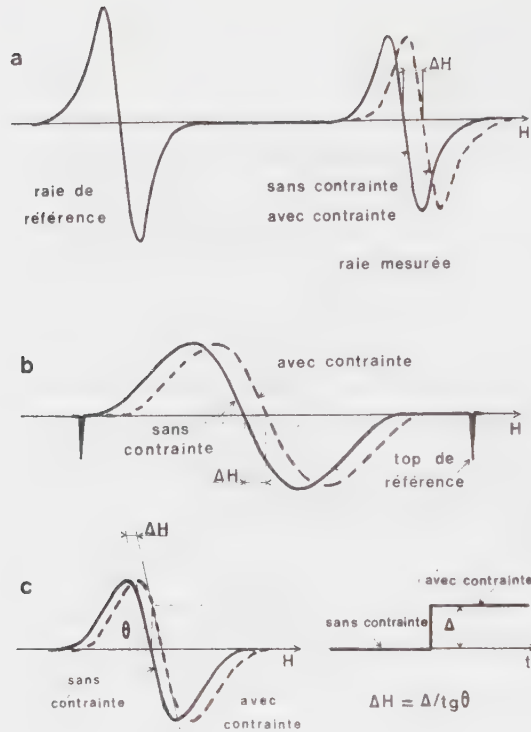


Fig. 2 - Mesure du déplacement de la raie du à la contrainte

a) Par comparaison avec une raie de référence.

b) Par rapport à un top fourni par le vernier de balayage en champ magnétique

c) Méthode de la pente.

L'électro-aimant utilisé est asservi en champ magnétique. Un système de balayage permet par rotation d'un potentiomètre, de faire varier le champ magnétique linéairement autour d'une valeur fixée. En bout de course, le potentiomètre passe brutalement de la position +50% à la position -50%. Ceci provoque une perturbation du système d'asservissement, qui se traduit par une impulsion sur l'enregistrement.

Nous avons vérifié que ce top se produisait pour la même

valeur du champ magnétique toutes choses égales par ailleurs. Ceci nous a permis de prendre ce top comme référence de champ magnétique (fig. 2b). On enregistre alternativement un spectre avec contrainte et un spectre sans contrainte. On répète l'opération plusieurs fois afin de pouvoir faire des moyennes et améliorer la précision. Cette méthode a été utilisée pour le fer en site de symétrie T_d et le manganèse en site C_{3v} .

Une troisième méthode consiste à utiliser la pente du signal de résonance (fig. 2c). Le spectromètre fournit un signal proportionnel à la dérivée de la raie d'absorption. La variation du signal est pratiquement linéaire au voisinage du centre de la raie. Une fois déterminée le coefficient $\tan \theta$ de cette relation linéaire, on peut faire correspondre à toute variation du signal une variation du champ magnétique de résonance. On détermine le déplacement du champ magnétique de résonance dû à la contrainte en mesurant la variation du signal sur l'enregistreur, le champ étant maintenu fixe. Cette méthode rend compte instantanément des dérives et de la reproductibilité de la force appliquée sur le cristal. Elle est d'autant plus précise que les raies sont fines et intenses. Il est possible de faire des mesures de temps de réponse.

3 - HAMILTONIEN DE SPIN.

Nous allons étudier les ions isoélectriques Fe^{3+} et Mn^{2+} de configuration $3d^5$ en champ de symétrie tétraédrique d'une part et en symétrie C_{3v} d'autre part.

Le spectre R.P.E de ces systèmes est décrit au moyen de l'hamiltonien de spin suivant :

$$\mathcal{H}_{np} = g\beta\vec{H} \cdot \vec{S} + A\vec{I} \cdot \vec{S} + \sum_{-2}^2 K_j^2 O_j^2 + \sum_{-4}^4 K_i^4 O_i^4$$

où $g\beta\vec{H} \cdot \vec{S}$ est le terme Zeeman et $A\vec{I} \cdot \vec{S}$ le terme d'interaction hyperfine. Les opérateurs O_q^k sont les opérateurs tensoriels irréductibles définis par D. Smith et J.H.M. Thornley /8/. Ils se transforment de la même manière que les harmoniques sphériques Y_q^k . Les coefficients K_q^k dépendent de la symétrie du champ cristallin et du choix des axes de référence du système.

Si nous soumettons le cristal à une contrainte uniaxiale, la symétrie locale est détruite et le nouvel hamiltonien de spin décrivant le système devient :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{np} + \mathcal{H}_p$$

La perturbation $\mathcal{H}_p$ s'écrit sous la forme de produit d'opérateurs dépendant du spin. L'hamiltonien $\mathcal{H}_p$ le plus simple rendant compte des expériences se met sous la forme suivante :

$$\mathcal{H}_p = \sum_{i,j=1,2,3} S_i D_{ij} S_j \quad (1,2,3 \text{ sont les axes du cristal})$$

$\mathcal{H}_p$ doit être un opérateur hermitique invariant par renversement du temps ce qui entraîne que le tenseur D_{ij} est réel et symétrique. De plus on peut le prendre de telle sorte que sa trace soit nulle. En effet on n'observera expérimentalement que des différences d'énergies. On peut donc ajouter à $\mathcal{H}_p$ une constante arbitraire et notamment l'opérateur constant :

$$-\frac{1}{3} (D_{11}+D_{22}+D_{33}) (S_1^2+S_2^2+S_3^2)$$

Le nouveau tenseur D_{ij} aura une trace nulle.

Nous pouvons ensuite exprimer le tenseur D comme une fonction linéaire de la contrainte ou de la déformation. Cette dépendance linéaire est justifiée par la faible valeur des déformations induites (de l'ordre de 10^{-4} pour la pression maximum appliquée.) Cette linéarité des D_{ij} en fonction de la pression sera d'ailleurs vérifiée expérimentalement (fig.5). L'expression des D_{ij} en fonction des contraintes σ_{kl} ou des déformations ϵ_{kl} est la suivante :

$$D_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \sigma_{kl} \quad \text{ou} \quad D_{ij} = \sum_{k,l} G_{ijkl} \epsilon_{kl}$$

Les C et les G sont les coefficients de couplage spin-réseau. Les C_{ijkl} sont appelés coefficients de contrainte, les G_{ijkl} sont les coefficients de déformation. On passe des C aux G par le tenseur d'élasticité.

Les tenseurs d'ordre 4, soit C soit G, sont symétriques par rapport aux indices i et j d'une part, k et l d'autre part mais non entre les couples ij et kl. Le comportement des tenseurs C et G est le même que celui des tenseurs photoélastiques π et p. La notation matricielle est la même que celle utilisée dans le livre de Nye /22/. Les correspondances sont les suivantes (§ II-B-4-a- α)

$$D_{ij} = D_m \text{ quels que soient } i \text{ et } j$$

$$C_{ijkl} = C_{mn} \text{ si } n = 1, 2 \text{ ou } 3$$

$$2C_{ijkl} = C_{mn} \text{ si } n = 4, 5 \text{ ou } 6 \quad D_m = \sum_n C_{mn} \sigma_n$$

$$G_{ijkl} = G_{mn} \text{ (m, n = 1, 2 ... ou 6)} \quad D_m = \sum_n G_{mn} \epsilon_n$$

Les tenseurs C et G sont reliés entre eux par les formules suivantes :

$$C_{mn} = G_{m\ell} s_{\ell n} \quad ; \quad G_{mn} = C_{m\ell} c_{\ell n}$$

Les $c_{\ell n}$ et $s_{\ell n}$ sont respectivement les composantes du tenseur de rigidité et d'élasticité.

4 - RESULTATS EN SYMETRIE TETRAEDRIQUE.

Lorsque la direction [001] du cube construit sur le tétraèdre selon la figure 3 est prise comme axe de quantification, l'hamiltonien de spin est :

$$\mathcal{H}_{np} = g\beta\vec{H} \cdot \vec{S} + A\vec{I} \cdot \vec{S} + \frac{a}{15} \left[0_0^4 + \sqrt{\frac{5}{14}} (0_4^4 + 0_{-4}^4) \right]$$

Par rapport à ces axes, le tenseur C prend la forme suivante /22/ :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{44} \end{pmatrix}$$

La condition de trace nulle pour D ($D_{11} + D_{22} + D_{33} = 0$) entraîne que $C_{11} + 2C_{12} = 0$

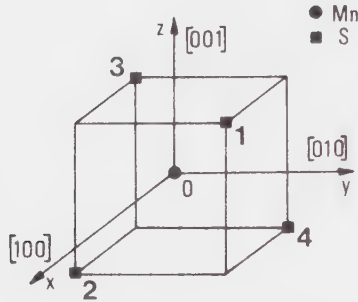


Fig. 3 Système d'axes cubique de référence utilisé dans nos expériences.

Nous avons appliqué la pression suivant l'axe $[110]$. Les seules composantes non nulles du tenseur des contraintes sont :

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_6 = \frac{P}{2}$$

Le champ magnétique $\vec{H}$ varie dans le plan (110) . La variation du champ magnétique de résonance ($H_p - H_0$) de la transition $M \leftrightarrow M-1$ sous l'action de la pression est, en faisant un calcul de perturbation au deuxième ordre :

$$\begin{aligned} g\beta(H_p - H_0) = & \frac{3}{8} P(1-2M) [(1-3\cos^2\theta)C_{11} - 2\sin^2\theta C_{44}] \\ & + \frac{aP}{g\beta H_0} \frac{\sin^2\theta}{64} (3\cos^2\theta - 1) \{3(4\cos^2\theta L_1 + \sin^2\theta L_2)C_{11} \\ & + 2[-4\cos^2\theta L_1 + (1 + \cos^2\theta)L_2]C_{44}\} \end{aligned}$$

$$\text{avec : } L_1 = 5(14M^4 - 28M^3 + 37M^2 - 23M + 6) + S(S+1)[-40M^2 + 40M - 19 + 2S(S+1)]$$

$$L_2 = 5(-7M^4 + 14M^3 - 26M^2 + 19M - 6) + 3S(S+1)[7 - 10M + 10M^2 - S(S+1)]$$

a) Etude du manganèse dans la blende.

Les paramètres de l'hamiltonien de spin, déterminés par J. Schneider et ses collaborateurs /9/ ont les valeurs suivantes à 300°K.

$$g = 2,0024 \quad ; \quad a = 7,87 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad A = -64,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

La constante a est petite par rapport à $g\beta H_0$ qui est de l'ordre de $0,3 \text{ cm}^{-1}$. La correction du second ordre en aP peut donc être négligée. Les expériences ont été effectuées à la température ambiante /10/. Les dimensions de l'échantillon étaient :

longueur : 4,65 mm ; section $2,16 \text{ mm}^2$

La pression utilisée pour la manipulation de la figure 5 était de $-4,54 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$. La précision des mesures de déplacement était de l'ordre de 10%. Nous avons étudié les raies ($\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$) et ($-\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}$) de nombre quantique nucléaire $m_I = \frac{5}{2}$

Nous avons d'abord vérifié la linéarité des déplacements en fonction de la pression. Ceci est représenté sur la figure 4.

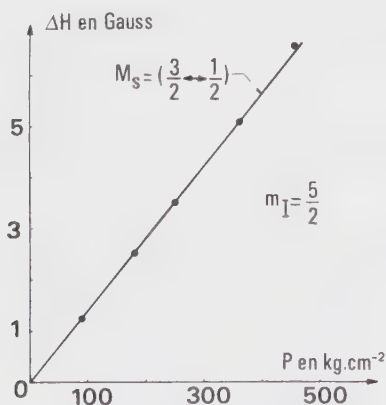


Fig. 4 - Linéarité des déplacements de la raie ($\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$) du Mn^{2+} dans la blende en fonction de la pression appliquée.

Nous avons observé, pour les plus grandes valeurs de la pression, un très léger déplacement d'ensemble du spectre qui pourrait être attribué à une variation du facteur g .

Cependant ce déplacement relatif est de l'ordre de la stabilité de l'appareil ($\Delta H/H \approx 10^{-6}$).

Nous avons mesuré les déplacements des raies sous une pression de $-4,54 \times 10^8$ dyne/cm² en fonction de θ (angle entre $\vec{H}$ et l'axe [001]).

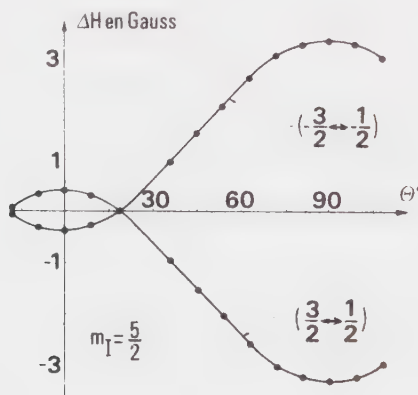


Fig. 5 Variation angulaire du déplacement des raies $(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2})$ et $(-\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2})$ de Mn^{2+} dans la blende. La pression est appliquée selon l'axe [110]

Le spin nucléaire est $m_I = \frac{5}{2}$ $P = -4,54 \times 10^8$ dyne/cm²

La courbe (fig.5) qui rend compte au mieux des résultats expérimentaux est obtenue pour les valeurs suivantes :

$$C_{11} = -(0,51 \pm 0,05) \times 10^{-13} \text{ cm/dyne}$$

$$C_{44} = +(4,4 \pm 0,4) \times 10^{-13} \text{ cm/dyne}$$

b) Etude du fer dans la blende

Le fer existe normalement dans la blende sous forme de Fe^{2+} en substitution d'un atome de Zn^{++} . Il est possible, sous irradiation ultra-violette, de piéger un trou sur ces centres et d'obtenir Fe^{3+} . Ce centre est stable à la température de l'azote liquide. Les mesures ont été effectuées à cette température. La pression appliquée était de $-2,97 \times 10^8$ dyne/cm².

Les dimensions de l'échantillon étaient :

longueur 1,5 mm et section 1,65 mm²

Cet échantillon étant court, nous nous sommes assurés de la validité des résultats en comparant les valeurs des constantes de couplage spin-réseau de l'ion Mn⁺⁺ également présent dans ce cristal avec celles déterminées précédemment (fig.6a). Les constantes de l'hamiltonien de spin mesurées par A. Raüber et J. Schneider /11/ sont les suivantes :

$$g = 2,0194 \quad ; \quad a = 127,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

L'étude des raies du fer dans le ZnS est plus difficile que celle du manganèse dans le ZnS car elles s'élargissent lorsque le champ magnétique s'éloigne d'un axe [100] . Dans sa thèse R. Parrot /38/ a montré qu'il y avait une action du champ électrique sur la position des raies de résonance. Nous allons montrer qu'il y a également une influence des contraintes. Ces effets sont plus forts dans le cas du fer dans le ZnS que dans celui du manganèse dans le ZnS. Dans un cristal où il y a des déformations internes et des charges piégées sur des défauts cristallins, cela va se traduire par un élargissement des raies de résonance sauf lorsque la position de celles-ci dépend peu de la perturbation. Ceci est net pour le ZnS:Fe³⁺

On constate et on montre, en supposant une répartition gaussienne de champ électrique et de contraintes internes /1/ , /38/ que les raies ($\pm \frac{3}{2} \leftrightarrow \pm \frac{1}{2}$) s'élargissent moins vite que les raies ($\pm \frac{5}{2} \leftrightarrow \pm \frac{3}{2}$). De plus la raie ($+\frac{3}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2}$) ne peut être observée que pour des angles θ (angle entre le champ magnétique $\vec{H}$ et l'axe [001], $\vec{H}$ variant dans (110)) inférieur à 5° alors que l'on peut suivre la raie ($-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$) jusqu'à un angle θ de l'ordre de 15° /12/.

L'expression du déplacement des raies ($\pm \frac{3}{2} \leftrightarrow \pm \frac{1}{2}$) sous l'action de la contrainte, au deuxième ordre de perturbation est :

$$g\beta(H_p - H_0) = + \frac{3}{4} P[(1-3\cos^2\theta) C_{11} - 2\sin^2\theta C_{44}]$$

$$+ \frac{15}{32} \frac{aP}{g\beta H_0} \sin^2\theta (3\cos^2\theta - 1) [3(1-17\cos^2\theta) C_{11} + 2(1+17\cos^2\theta) C_{44}]$$

On voit que le déplacement des raies sous l'effet de la déformation n'est pas le même à cause de la contribution du second ordre, ce qui entraîne une différence dans leur comportement en fonction de l'angle θ .

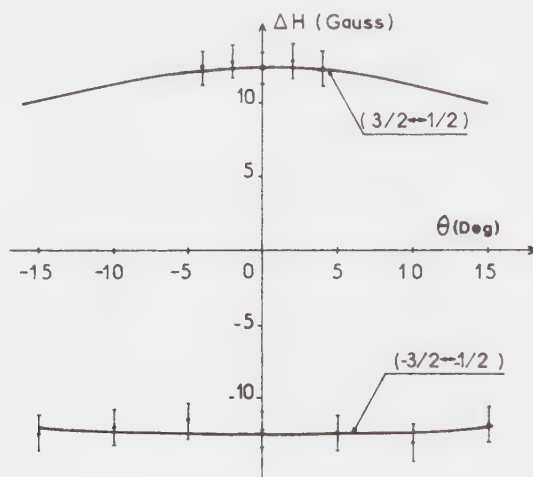


Fig. 7 - Variation angulaire des déplacements des raies

$$M_S = +\frac{3}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2}.$$

L'élargissement des raies empêche les mesures pour $\theta > 15^\circ$.

La pression est appliquée suivant l'axe [110] ,

$$P = -2,97 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$$

Seul le coefficient C_{11} peut être déterminé par une mesure à $\theta = 0^\circ$. La détermination de C_{44} nécessiterait une variation angulaire bien supérieure à celle réalisable expérimentalement (fig.7). Pour mesurer C_{44} il est nécessaire d'étudier la raie $(\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2})$ dont le déplacement est nul au premier ordre. Son déplacement, dû à la contribution du second ordre, est le suivant :

$$g\beta(H_p - H_0) = \frac{5}{8} \frac{aP}{g\beta H_0} \sin^2 \theta (3\cos^2 \theta - 1) [3(11\cos^2 \theta - 3)C_{11} - 2(11\cos^2 \theta + 3)C_{44}]$$

Les mesures sont impossibles dans les intervalles $0 \leq \theta \leq 10^\circ$ et $40^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ car il y a alors chevauchement de la raie étudiée avec les raies du manganèse. En revanche, la position de la raie $(\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2})$ du Mn^{++} sert de références pour les mesures (fig. 8).

Nous devons tenir compte de son déplacement (les C_{11} et les C_{44} du Mn^{++} sont connus) pour déterminer les constantes de couplage du fer.

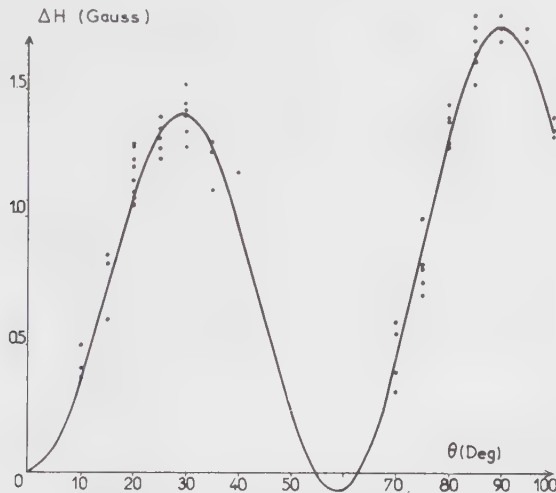


Fig. 8 - Variation angulaire du déplacement de la raie $(\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2})$ de Fe^{3+} dans la blende.

La pression est appliquée selon l'axe $[110]$

$$P = -2,97 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$$

Les valeurs obtenues sont /13/ :

$$C_{11} = (-26 \pm 3) \times 10^{-13} \text{ cm/dyne}$$

$$C_{44} = (5 \pm 0,5) \times 10^{-13} \text{ cm/dyne}$$

5 - RESULTATS EN SYMETRIE C_{3V}

a) Hamiltonien de spin

Les angles qui interviennent dans les manipulations sur le centre Mn^{++} en symétrie C_{3V} sont mesurés par rapport aux axes cristallographiques OX , OY et OZ représentés sur la figure 9.

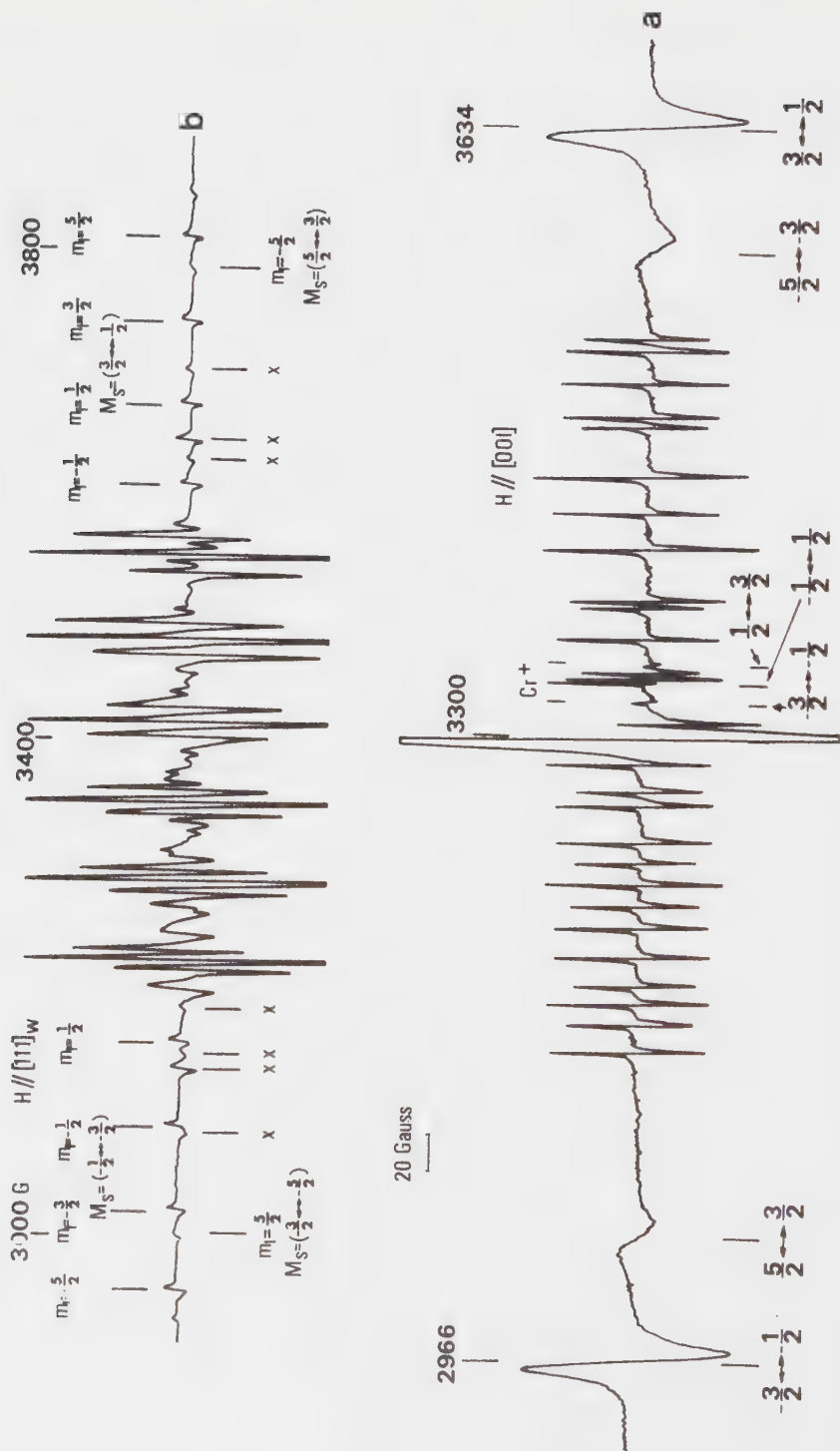


Fig. 6 - a) Spectre des ions Mn^{2+} , Fe^{3+} et Cr^{3+} dans le ZnS cubique.

b) Spectre du Mn^{2+} dans un cristal comportant en plus des deux sites cubiques deux sites axiaux. (Les X indiquent le deuxième site axial $D = 36,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)

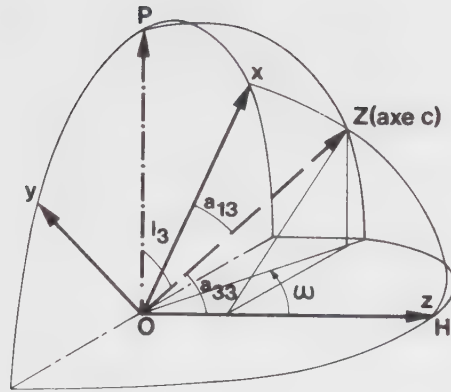


Fig. 10 - Définition des directions de la pression (l_1, l_2, l_3) par rapport au système de référence cristallin (OX, Y, Z). Le système quelconque (Ox, y, z) est tel que $O\vec{x}$ est parallèle à $\vec{H}$. ω est l'angle entre la direction du champ magnétique $\vec{H}$ et la projection de l'axe c sur le plan perpendiculaire à la pression (plan horizontal).

Ces axes, repérés par rapport au cube construit sur le tétraèdre formé par les quatre premiers voisins du manganèse ont pour indices : $OX || [11\bar{2}]$, $OY || [\bar{1}10]$, $OZ || [111]$. La disposition des atomes voisins est donnée sur les figures 3 et 9. L'axe OZ (ou axe c) est pris comme axe de quantification, l'hamiltonien de spin prend la forme suivante :

$$\mathcal{H}_{np} = g\beta\vec{H} \cdot \vec{S} + A\vec{I} \cdot \vec{S} + \frac{2}{3}DO_0^{(2)} - \frac{2}{45}(a-F) O_0^{(4)} + \frac{2}{-45} \frac{\sqrt{10}}{\sqrt{7}} a(O_3^{(4)} - O_{-3}^{(4)})$$

Les paramètres de l'hamiltonien sont les suivants (fig.6b) /14/.

$$g = 2,0018 \quad , \quad a = 7,3 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1} \quad , \quad D = -130,9 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$$

$$A = -64,9 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1} \quad \quad a - F = 7,7 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$$

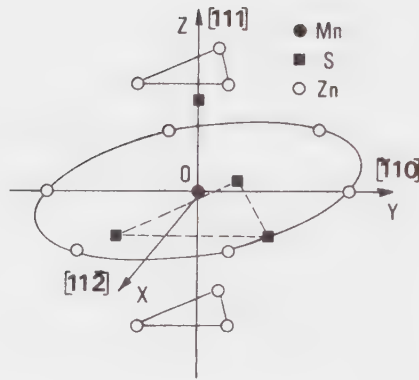


Fig. 9 - Positions respectives des premiers, seconds et troisièmes voisins du site a par rapport aux axes cubiques.

Le signe + correspond à la disposition des atomes premiers voisins représentée sur la figure 9. Le signe - correspond à cette même disposition tournée de 180° autour de OZ. Ces deux types de sites, appelés respectivement site a et site b dans la suite, sont en nombre égal dans le cristal. Par rapport au système d'axes OX, OY et OZ, le tenseur des coefficients de couplage spin-réseau C_{ij} est le suivant :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{15} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{15} \\ -(C_{11}+C_{12}) & -(C_{11}+C_{12}) & -2C_{13} & \\ & & C_{44} & -2C_{51} \\ C_{51} & -C_{51} & & C_{44} \\ & & -C_{15} & C_{11} - C_{12} \end{pmatrix}$$

C_{15} et C_{51} changent de signe lors d'une rotation de 180° autour de OZ. Nous posons $+C_{15}$ et $+C_{51}$ pour le site a. Par comparaison entre la position théorique et la valeur expérimentale des raies de résonance,

on en déduit comment sont disposés, pour une raie de résonance donnée, les premiers voisins dans le référentiel.

Afin de déterminer expérimentalement les C_{ijkl} il est nécessaire d'exprimer la relation entre les coefficients et le déplacement des raies R.P.E dans un système d'axes quelconque Oxyz. Le tenseur D exprimé par rapport au système Oxyz (fig. 10) a comme composante générale D'_{mn}

$$\begin{aligned}
 D'_{mn} = & \left[\frac{1}{2}(C_{11}+C_{12}) (\sigma_1+\sigma_2) + C_{13}\sigma_3 \right] [\delta_{mn} - 3a_{m3} a_{n3}] \\
 & + \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) [(a_{m1}a_{n1} - a_{m2}a_{n2}) (\sigma_1-\sigma_2) + 2(a_{m1}a_{n2} + a_{m2}a_{n1})\sigma_6] \\
 & + C_{44} [(a_{m2}a_{n3} + a_{m3}a_{n2})\sigma_4 + (a_{m1}a_{n3} + a_{m3}a_{n1})\sigma_5] \\
 & + C_{15} [(a_{m1}a_{n1} - a_{m2}a_{n2})\sigma_5 - (a_{m1}a_{n2} + a_{m2}a_{n1})\sigma_4] \\
 & + 2C_{51} [-(a_{m2}a_{n3} + a_{m3}a_{n2})\sigma_6 + \frac{1}{2}(a_{m1}a_{n3} + a_{m3}a_{n1}) (\sigma_1-\sigma_2)]
 \end{aligned}$$

a_{ij} est le cosinus de l'angle entre l'axe i du système Oxyz et l'axe j du système OXYZ. Les σ_k ainsi que les C_{ij} sont exprimés dans le système OXYZ.

b) Détermination du déplacement des raies au 2^{eme} ordre

Comme les valeurs de a et a-F sont petites devant D, nous ne considérerons que les termes faisant intervenir à la fois le champ cristallin axial D et la contrainte.

L'expression générale pour les déplacements de la raie ($M_S \leftrightarrow M_S-1$) pour une orientation quelconque de la pression et du champ magnétique par rapport aux axes cristallins est la suivante :

$$g\beta\Delta H = AD'_{33} + BD'_{13} a_{13} a_{33} + C(D'_{11} - D'_{22})a_{13}^2$$

avec $A = \frac{3}{2} (1 - 2M_S)$

$$B = \frac{4D}{g\beta H_0} \left[S(S+1) - \frac{3}{4} (8M_S^2 - 8M_S + 3) \right]$$

$$C = \frac{D}{2g\beta H_0} [-S(S+1) + \frac{3}{4} (4M_S^2 - 4M_S + 2)]$$

L'axe de quantification $\vec{Oz}$ est pris suivant $\vec{H}$.

En exprimant les D'_{ij} en fonction des C_{ij} on obtient :

$$\begin{aligned} g\beta\Delta H = \xi_1 & \left[A + \frac{3a_{13}^2 a_{33}^2}{3a_{33}^2 - 1} B + \frac{3a_{13}^4}{3a_{33}^2 - 1} C \right] \\ & + (\xi_2 + \xi_4) [A - a_{33}^2 B + (1 + a_{33}^2) C] \\ & + (\xi_3 + \xi_5) [A + \frac{1}{2} (a_{13}^2 - a_{33}^2) B - a_{13}^2 C] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{avec} \quad \xi_1 &= \left[\frac{1}{2} (C_{11} + C_{12}) (\sigma_1 + \sigma_2) + C_{13} \sigma_3 \right] (1 - 3a_{33}^2) \\ \xi_2 &= \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) [(a_{31}^2 - a_{32}^2) (\sigma_1 - \sigma_2) + 4a_{31} a_{32} \sigma_6] \\ \xi_3 &= 2C_{44} (a_{32} \sigma_4 + a_{31} \sigma_5) a_{33} \\ \xi_4 &= C_{15} [(a_{31}^2 - a_{32}^2) \sigma_5 - 2a_{31} a_{32} \sigma_4] \\ \xi_5 &= 2C_{51} [-2a_{32} \sigma_6 + a_{31} (\sigma_1 - \sigma_2)] a_{33} \end{aligned}$$

Afin de déterminer tous les paramètres il a été nécessaire de réaliser plusieurs manipulations sur des échantillons taillés suivant différentes orientations. Le choix des tailles a été déterminé par les formules précédentes. Dans les expériences le champ magnétique $\vec{H}$ était perpendiculaire à la pression $\vec{P}$.

La variation du champ magnétique de résonance ΔH sous l'action de la contrainte a été mesuré en fonction de l'angle ω qui est l'angle entre le champ magnétique $\vec{H}$ et la projection de l'axe c sur le plan perpendiculaire à la contrainte (voir fig.10). Cet angle peut être déterminé expérimentalement par la position des raies de résonance en absence de pression. En effet la position du barycentre des deux raies homologues (correspondant aux deux sites symétriques a et b) est extremum pour $\omega = 0$ et $\omega = \pm \frac{\pi}{2}$. De plus leur séparation est nulle pour $\omega = \pm \frac{\pi}{2}$. Les éléments a_{ij} peuvent s'exprimer en fonction de ω et des cosinus l_1, l_2, l_3 des angles entre $\vec{P}$ et les directions cristallographiques OX, OY et OZ .

$$a_{31} = (-l_1 l_3 \cos \omega - l_2 \sin \omega) (l_1^2 + l_2^2)^{-1/2}$$

$$a_{32} = (-l_2 l_3 \cos \omega + l_1 \sin \omega) (l_1^2 + l_2^2)^{-1/2}$$

$$a_{33} = (l_1^2 + l_2^2)^{1/2} \cos \omega$$

La relation suivante donne le signe de ω :

$$a_{31} l_2 - a_{32} l_1 = -(l_1^2 + l_2^2)^{1/2} \sin \omega$$

6 - RESULTATS EXPERIMENTAUX*

a) Pression parallèle à l'axe c

Lorsque la pression est appliquée selon l'axe c on a $l_3 = 1$, $a_{13} = 1$. Tous les σ_i sont nuls sauf $\sigma_3 = P$. Parmi les ξ_i , seuls ξ_1 est non nul et égal à $C_{13}P$. De ces valeurs on obtient :

$$g\beta\Delta H = C_{13}P(A-3C)$$

Les deux sites axiaux donnent des raies de résonance superposées. Les courbes expérimentales sont données sur le figure 11.

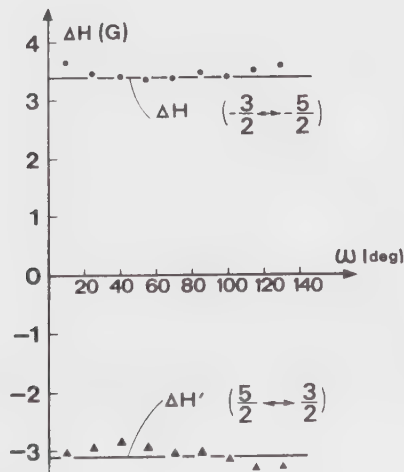


Fig. 11 - Variation angulaire des déplacements $\Delta H[M_S(-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{5}{2})]$ et $\Delta H'[M_S(+\frac{5}{2} \leftrightarrow +\frac{3}{2})]$ de l'ion Mn^{++} dans le ZnS en site axial.

$\vec{P} \parallel \text{axe c}$

$P = -2,78 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$

On déduit C_{13} de la différence $\Delta H - \Delta H'$; ΔH et $\Delta H'$ étant respectivement les déplacements des raies correspondant aux transitions $M_S(-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{5}{2})$ et $M_S(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2})$. En procédant par différence, l'erreur due à une faible variation de la fréquence de résonance de la cavité est éliminée (§ III-A-1). La valeur expérimentale de C_{13} est :

$$C_{13} = -1,8 \times 10^{-13} \text{ cm/dyne}$$

Nous voyons sur la figure 11 que les déplacements des raies sont pratiquement constants, les déviations sont dues à une faible désorientation de $\vec{H}$ par rapport à $\vec{P}$. Les termes en aP , négligés dans cette expérience, ne peuvent expliquer ces déviations, leur contribution est inférieure à 4% de celle des termes en DP .

b) Pression parallèle à OY

Lorsque la pression est perpendiculaire à l'axe c nous pouvons en déduire les valeurs de C_{11} , C_{12} et C_{51} . Les mesures peuvent être facilement effectuées simultanément sur les deux raies homologues lorsque la pression est parallèle à OY. Dans ce cas on a :

$$\ell_1 = \ell_3 = 0 \quad \ell_2 = 1 \quad ; \quad \sigma_2 = P \quad ; \quad a_{31} = -\sin\omega \quad , \quad a_{33} = \cos\omega$$

$$\xi_1 = \frac{1}{2}P (C_{11} + C_{12}) (1 - 3\cos^2\omega)$$

$$\xi_2 = -\frac{1}{2}P (C_{11} - C_{12}) \sin^2\omega$$

$$\xi_5 = \pm 2P C_{51} \sin\omega \cos\omega$$

$$\xi_3 = \xi_4 = 0$$

Le signe + ou - dans la formule précédente correspond aux deux sites homologues "a" ou "b" (§ III-A-5-a).

Le déplacement des raies de résonance est :

* Les résultats de ce paragraphe ont été obtenus par D. Boulanger.

$$\begin{aligned}
 g_B \Delta H = & \xi_1 \left[A + \frac{3 \sin^2 \omega \cos^2 \omega}{3 \cos^2 \omega - 1} B + \frac{3 \sin^4 \omega}{3 \cos^2 \omega - 1} C \right] \\
 & + \xi_2 [A - \cos^2 \omega B + (1 + \cos^2 \omega) C] \\
 & + \xi_5 [A + \frac{1}{2} (\sin^2 \omega - \cos^2 \omega) B - \sin^2 \omega C]
 \end{aligned}$$

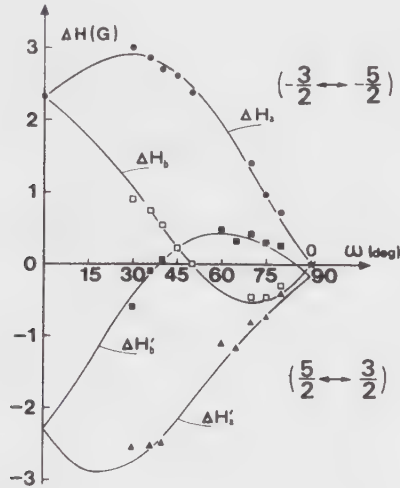


Fig. 12 - Variations angulaires des déplacements ΔH et $\Delta H'$ de l'ion Mn^{++} en site axial. Les indices a et b correspondent aux deux sites homologues. La pression est appliquée parallèlement à OY . $P = -2 \times 10^8$ dyne/cm²

Nous montrons sur la figure 12, les déplacements $\Delta H'_a$ et $\Delta H'_b$ des deux sites pour la transition $(+\frac{5}{2} \leftrightarrow +\frac{3}{2})$. ΔH_a et ΔH_b correspondent à la transition $(-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{5}{2})$. Les valeurs de C_{11} et de C_{12} sont déduites de la variation de la quantité suivante (fig. 13)

$$\frac{1}{2}(\Delta H_a + \Delta H_b) - \frac{1}{2}(\Delta H'_a + \Delta H'_b)$$

Ce qui donne :

$$C_{11} = 1,9 \times 10^{-13} \text{ cm/dyne}$$

$$C_{12} \simeq -0,06 \times 10^{-13} \text{ cm/dyne}$$

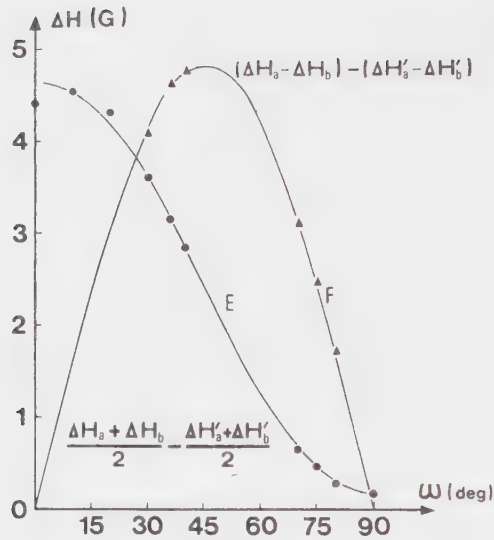


Fig. 13 - Combinaison linéaire des déplacements représentés sur la figure 12. La courbe E permet de déterminer C_{11} et C_{12} F donne C_{51} .

La valeur de C_{51} est déduite de la différence (fig. 13) :

$$(\Delta H_a - \Delta H_b) - (\Delta H'_a - \Delta H'_b)$$

Nous éliminons ainsi la contribution au premier ordre de C_{11} et C_{12} . La contribution au second ordre des termes faisant intervenir ces paramètres peut être négligée (2×10^{-3} gauss au maximum). La valeur de C_{51} obtenue est:

$$C_{51} = 0,94 \times 10^{-13} \text{ cm/dyne.}$$

c) Pression appliquée dans le plan XOZ

α) $\vec{P}$ parallèle à l'axe $[001]$ du cube

$$l_1 = -\sqrt{\frac{2}{3}} \quad , \quad l_2 = 0 \quad , \quad l_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$a_{31} = \frac{1}{\sqrt{3}} \cos \omega \quad , \quad a_{32} = -\sin \omega \quad , \quad a_{33} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cos \omega$$

$$\sigma_1 = \frac{2}{3} P \quad , \quad \sigma_3 = \frac{P}{3} \quad , \quad \sigma_5 = -\frac{\sqrt{2}}{3} P$$

$$\xi_1 = \frac{P}{3} (C_{11} + C_{12} + C_{13}) (1 - 2\cos^2\omega)$$

$$\xi_2 + \xi_4 = \frac{P}{9} (C_{11} - C_{12} \mp \sqrt{2} C_{15}) (4\cos^2\omega - 3)$$

$$\xi_3 + \xi_5 = \frac{4P}{9} (-C_{44} \pm \sqrt{2} C_{51}) \cos^2\omega$$

$$g\beta\Delta H = \xi_1 \left[A + \frac{2\cos^4\omega}{3(2\cos^2\omega - 1)} B + \frac{\cos^4\omega}{3(2\cos^2\omega - 1)} C \right]$$

$$+ (\xi_2 + \xi_4) \left[A - \frac{2}{3}\cos^2\omega B + \frac{(3+2\cos^2\omega)}{3} C \right]$$

$$+ (\xi_3 + \xi_5) \left[A - \frac{1}{6}\cos^2\omega B - \frac{1}{3}\cos^2\omega C \right]$$

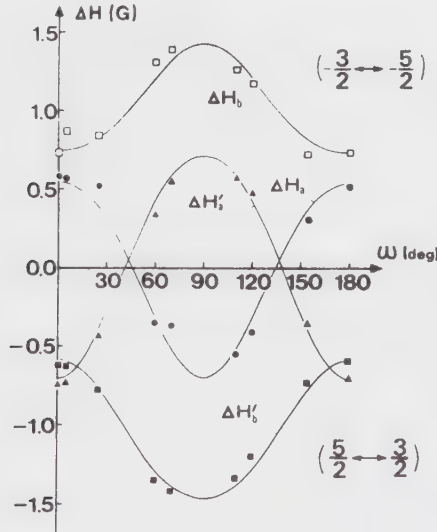


Fig. 14 - Déplacements des deux raies homologues de l'ion Mn^{2+} en site C_{3v} . $\vec{P}$ est parallèle à l'axe $[001]$ cubique.

$$P = -0,87 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$$

La figure 14 montre, en fonction de ω , la variation du champ magnétique de résonance $\Delta H_{a,b}$ pour les deux sites a et b et la transition $(-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{5}{2})$.

$\Delta H'_{a,b}$ sont relatifs à la transition ($\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}$).

On extrait C_{44} de la courbe $\frac{\Delta H'_a + \Delta H'_b}{2} - \frac{\Delta H_a + \Delta H_b}{2}$ en fonction de ω .

C_{15} et C_{51} sont déduits de la variation de la combinaison

$$\frac{\Delta H_a - \Delta H_b}{2} - \frac{\Delta H'_a - \Delta H'_b}{2} \quad (\text{fig. 15})$$

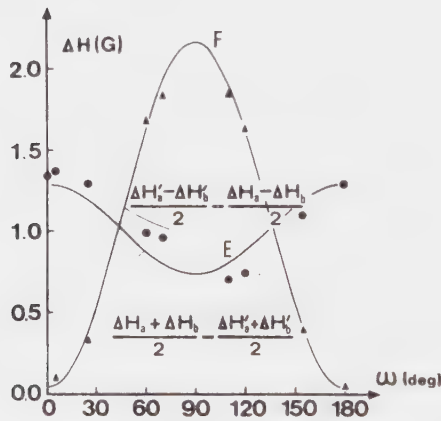


Fig. 15 - Combinaisons linéaires des déplacements représentés sur la figure 14.

La courbe E est fonction de C_{11} , C_{12} , C_{13} et C_{44} , les coefficients C_{15} et C_{51} n'interviennent que dans la courbe F.

Les valeurs obtenues sont :

$$C_{44} = 3,0 \times 10^{-13} \text{ cm/dyne}$$

$$C_{15} = 3,88 \times 10^{-13} \text{ cm/dyne}$$

$$C_{51} = 1,02 \times 10^{-13} \text{ cm/dyne}$$

B) $\vec{P}$ parallèle à l'axe $[110]$ du cube

$$l_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad l_2 = 0, \quad l_3 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$$

$$a_{31} = -\sqrt{\frac{2}{3}} \cos \omega, \quad a_{32} = \sin \omega, \quad a_{33} = \frac{1}{\sqrt{3}} \cos \omega$$

$$\sigma_1 = \frac{P}{3}, \quad \sigma_3 = \frac{2}{3}P, \quad \sigma_5 = \frac{\sqrt{2}}{3}P$$

$$\xi_1 = \frac{P}{6} (C_{11} + C_{12} + 4C_{13}) \sin^2 \omega$$

$$\xi_2 + \xi_4 = \frac{P}{18} (C_{11} - C_{12} \pm 2\sqrt{2} C_{15}) (2\cos^2 \omega - 3\sin^2 \omega)$$

$$\xi_3 + \xi_5 = -\frac{2}{9} P (2C_{44} \pm \sqrt{2} C_{51}) \cos^2 \omega$$

$$g\beta\Delta H = \xi_1 \left[A - \frac{2}{3} \frac{\cos^4 \omega}{\sin^2 \omega} B - \frac{4}{3} \frac{\cos^4 \omega}{\sin^2 \omega} C \right]$$

$$+ (\xi_2 + \xi_4) \left[A - \frac{1}{3} \cos^2 \omega B + \frac{(\cos^2 \omega + 3)}{3} C \right]$$

$$+ (\xi_3 + \xi_5) \left[A + \frac{1}{6} \cos^2 \omega B - \frac{2}{3} \cos^2 \omega C \right]$$

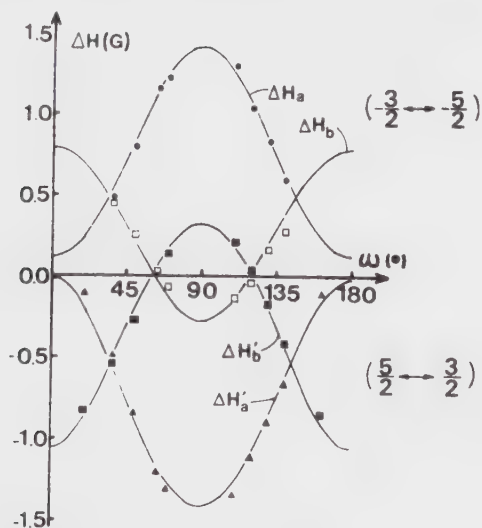


Fig. 16 - Déplacements des deux raies homologues de l'ion Mn^{2+} en site C_{3v} . $\vec{P}$ est parallèle à l'axe $[110]$ cubique. $P = -7,35 \times 10^8$ dyne/cm²

De même que pour $\vec{P} \parallel [001]$ on a représenté sur la figure 16 les variations ΔH_a , ΔH_b , $\Delta H'_a$ et $\Delta H'_b$ en fonction de ω et l'on a déterminé les coefficients de couplage à partir des mêmes combinaisons linéaires (fig. 17).

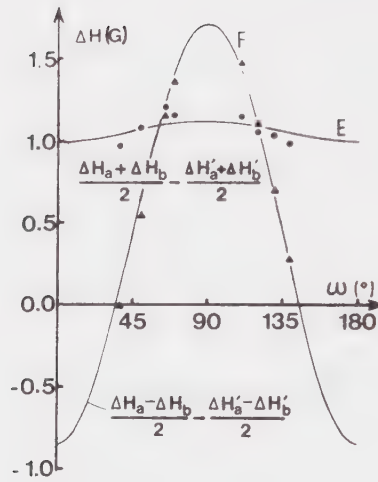


Fig. 17 - Combinaison linéaire des déplacements représentés sur la figure 16.

E est fonction de C_{11} , C_{12} , C_{13} et C_{44} .

Les coefficients C_{15} et C_{51} n'interviennent que dans la courbe F .

$$C_{44} = 2,6 \times 10^{-13} \text{ cm/dyne}$$

$$C_{15} = 3,73 \times 10^{-13} \text{ cm/dyne}$$

$$C_{51} = -0,95 \times 10^{-13} \text{ cm/dyne}$$

d) Précision des résultats

L'imprécision sur l'orientation des faces de l'échantillon ($0,5^{\circ}$ à 1°), sur la pression appliquée (de l'ordre de 2%) et celle due à l'hystérésis des frottements mécaniques du piston et des têtes de guidage (4%) entraînent une erreur de l'ordre de 10% sur les coefficients C_{13} , C_{11} et C_{51} .

$$C_{11} = (1,9 \pm 0,2) \times 10^{-13} \text{ cm/dyne}$$

$$C_{13} = (-1,8 \pm 0,2) \times 10^{-13} \text{ cm/dyne}$$

$$C_{51} = (1,0 \pm 0,1) \times 10^{-13} \text{ cm/dyne}$$

Cette valeur de C_{51} est confirmée par les manipulations pour lesquelles $\vec{P}$ est parallèle à $[001]$ ou à $[110]$ (III-A-6-c-β).

C_{11} et C_{12} ont été déduits de la même courbe. C_{12} étant très petit devant C_{11} , seul son ordre de grandeur est déterminé.

$$C_{12} = (-0,06 \pm 0,05) \times 10^{-13} \text{ cm/dyne}$$

Le coefficient C_{44} est obtenu en mesurant une combinaison linéaire de C_{11} , C_{12} , C_{13} et C_{44} . La valeur adoptée est la moyenne des valeurs obtenues pour $\vec{P} || [001]$ et $\vec{P} || [110]$.

$$C_{44} = (2,8 \pm 0,3) \times 10^{-13} \text{ cm/dyne}$$

C_{15} est extrait de courbes fonction à la fois de C_{15} et C_{51} .

On a pris comme valeur la moyenne de celles obtenues pour $\vec{P} || [001]$ et $\vec{P} || [110]$.

$$C_{15} = (3,8 \pm 0,4) \times 10^{-13} \text{ cm/dyne}$$

L'ensemble des valeurs des coefficients de couplage spin-réseau est donné dans le tableau ci-dessous.

Coefficient de couplage spin-réseau	Valeur en unité 10^{-13} cm/dyne
C_{11}	$1,9 \pm 0,2$
C_{12}	$-0,06 \pm 0,05$
C_{13}	$-1,8 \pm 0,2$
C_{44}	$2,8 \pm 0,3$
C_{51}	$1,0 \pm 0,1$
C_{15}	$3,8 \pm 0,4$

B - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Le calcul des coefficients de couplage spin-réseau pour le cas d'un ion $3d^5$ en symétrie cubique a été entrepris par J. Kondo /15/ , A.M Leushin /16/ ainsi que par M. Blume et R. Orbach /17/. Le cas des ions $3d^5$ en symétrie axiale n'a été traité que récemment par R.R Sharma /18/. Un grand nombre de processus, pouvant donner une contribution non nulle aux coefficients de couplage spin-réseau, ont été considérés par ces différents auteurs.

Une première approche, celle de A.M. Leushin, consiste à considérer le mélange de la configuration fondamentale $3d^5$ avec la configuration excitée ($3d^4 4s$) par l'intermédiaire de l'interaction spin-spin $\mathcal{H}_{ss}$ (fig. 18 - 1)

M. Blume et R. Orbach /17/ proposent un mécanisme faisant intervenir le couplage des niveaux excités 4T_1 au niveau fondamental par l'intermédiaire de l'interaction spin-orbite $\mathcal{H}_{so}$ (fig. 18 -2) .

Lorsque l'ion $3d^5$ est en symétrie axiale, des possibilités nouvelles apparaissent du fait que les états ($3d$) sont mélangés aux états de type s, d, g par l'intermédiaire du champ cristallin axial $\mathcal{H}_{ax}$. Cette situation a été examinée par R.R. Sharma , T.P. Das et R. Orbach /4/ (fig. 18 - 4).

Enfin H. Watanabe /42/ a proposé un modèle dans lequel le terme 4P est mélangé au terme 4D par $\mathcal{H}_{ax}$ (fig. 18 - 3).

Nous avons constaté que la contribution principale à la valeur des coefficients de couplage spin-réseau provient du mécanisme de

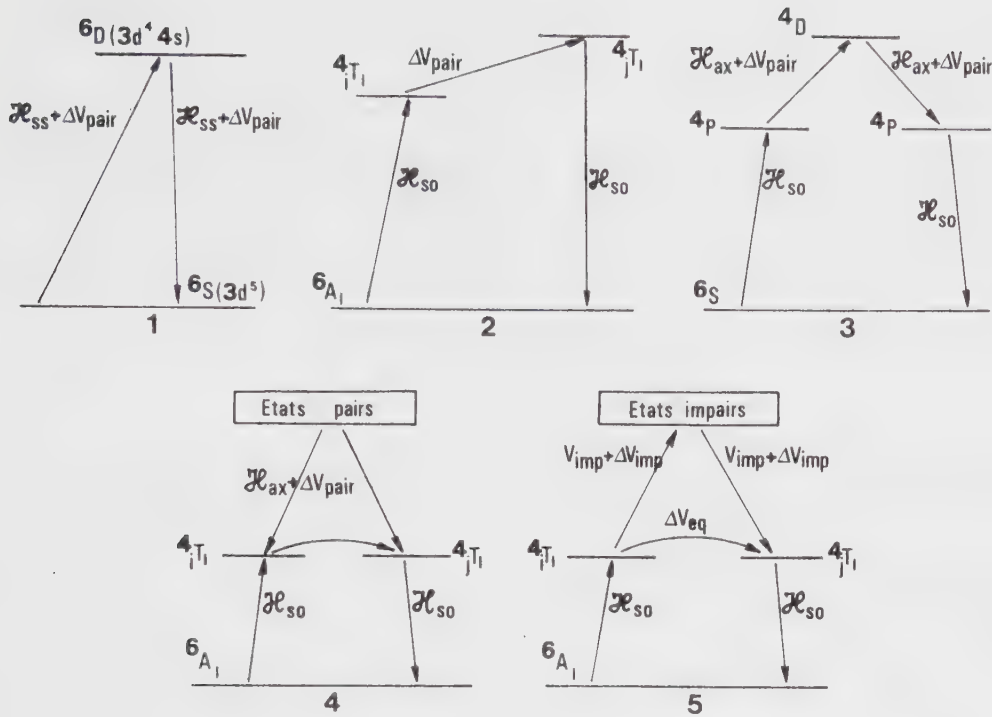


Fig. 18 - Schémas montrant les différentes perturbations envisagées. V_{imp} est la partie impaire du champ cristallin cubique, $\mathcal{H}_{ss}$ et $\mathcal{H}_{so}$ sont les interactions spin-spin et spin-orbite. $\mathcal{H}_{ax}$ est la partie axiale du champ cristallin. ΔV_{pair} et ΔV_{imp} sont respectivement les perturbations paire et impaire du champ cristallin dues à la contrainte. ΔV_{eq} est le champ pair équivalent.

- 1) Processus de Leushin ne faisant intervenir que $\mathcal{H}_{ss}$
- 2) Processus de Blume et Orbach faisant intervenir deux fois le couplage spin-orbite.
- 3) Processus de Watanabe (ion en symétrie axiale) faisant intervenir le mélange de 4D avec 4P par $\mathcal{H}_{ax}$ et deux fois le couplage spin-orbite.
- 4) Processus de Das-Orbach-Sharma faisant intervenir le mélange de la configuration $3d^5$ avec les configurations paires excitées $3d^4 4s$, $3d^4 4d \dots$ par $\mathcal{H}_{ax} + \Delta V_{pair}$
- 5) Processus faisant intervenir le mélange de la configuration $3d^5$ avec les configurations excitées impaires $3d^4 4p$, $3d^4 4f \dots$ par V_{imp} et ΔV_{imp} .

M.Blume et R.Orbach. Nous montrerons, dans le cas d'ion $3d^5$ en symétrie axiale, que les autres mécanismes envisagés contribuent peu aux coefficients de couplage.

Nous avons, dans ce chapitre, étudié les coefficients de couplage spin-réseau d'un ion $3d^5$ soumis à un champ de symétrie C_{3v} . Nous avons également calculé la contribution du champ cristallin impair à la valeur des coefficients de couplage spin-réseau (fig.18-5) et nous montrons qu'elle est non négligeable. Cette étude n'avait pas été entreprise par les auteurs précédents.

1 - PRINCIPE DU CALCUL DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE SPIN-RESEAU.

Soit $\mathcal{H}$ l'hamiltonien d'un ion $3d^5$ soumis à un champ cristallin de symétrie cubique :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + V_{\text{pair}} + V_{\text{imp}} + \mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}_{ss} + \Delta V_{\text{pair}} + \Delta V_{\text{imp}}$$

où $\mathcal{H}_o$ est l'hamiltonien de l'ion libre, V_c et V_{imp} sont respectivement les parties paire et impaire du champ cristallin cubique. $\mathcal{H}_{so}$ et $\mathcal{H}_{ss}$ représentent les interactions spin-orbite et spin-spin, enfin ΔV_{pair} et ΔV_{imp} sont respectivement les parties paire et impaire du champ cristallin induit par la pression.

Nous évaluerons d'abord la contribution de ΔV_{pair} aux coefficients de couplage. La contribution la plus importante provient du mécanisme Blume - Orbach. Nous écrirons ΔV_{pair} sous la forme suivante :

$$\Delta V_{\text{pair}} = \sum_k B_k^q D_q^{(k)}$$

$D_q^{(k)}$ a été défini au chapitre I-6-b

Afin de calculer les éléments de matrice considérés dans le mécanisme envisagé, nous devons utiliser la fonction d'onde perturbée notée $({}^6\text{SM}_g)$ de l'état fondamental. son expression, au premier ordre de perturbation est donnée par :

$$|({}^6\text{SM}_S)'\rangle = |{}^6\text{SM}_S\rangle - \sum_{i=1,3} \frac{\alpha_i}{\Delta_i} \zeta [\langle {}^4\text{P}_{1,M_S-1} | \mathcal{H}_{\text{so}} | {}^6\text{SM}_S \rangle | {}^4\text{T}_{11,M_S-1} \rangle + \langle {}^4\text{P}_{-1,M_S+1} | \mathcal{H}_{\text{so}} | {}^6\text{SM}_S \rangle | {}^4\text{T}_{1-1,M_S+1} \rangle + \langle {}^4\text{P}_0, M_S | \mathcal{H}_{\text{so}} | {}^6\text{SM}_S \rangle | {}^4\text{T}_{10,M_S} \rangle]$$

Les quantités α_i , ζ , Δ_i et $p_{\alpha\beta}$ sont définies au paragraphe I-6-b. Dans la suite des calculs nous aurons besoin des quantités suivantes :

$$\begin{aligned} \lambda &= \langle r^2 \rangle \zeta^2 p_{\alpha\beta} p_{\alpha\gamma} \\ \mu &= \langle r^4 \rangle \zeta^2 p_{\alpha\beta} p_{\alpha\gamma} \\ \nu &= \langle r^4 \rangle \zeta^2 p_{\alpha\gamma} p_{\alpha\alpha} \end{aligned}$$

Nous avons vu (§ III-A-3) que l'effet des contraintes se traduit par l'apparition d'un opérateur $\mathcal{H}_p = \sum_{i,j} D_{ij} S_i S_j$. La comparaison des éléments de matrice homologues de $\mathcal{H}_p$ et de ΔV_{pair} conduit à l'expression des D_{ij} en fonction des coefficients B_k^q . Ces derniers font intervenir les déformations ϵ_{ij} . Nous pouvons alors en exprimant les D_{ij} en fonction des G_{ijkl} , déterminer ces derniers et ensuite à partir d'eux les coefficients C_{ijkl} par l'intermédiaire du tenseur d'élasticité (§ III-A-3).

2 - CALCUL DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE SPIN-RESEAU POUR LE Mn^{2+} ET LE Fe^{3+} DANS LE ZnS:Blende .

La détermination théorique des coefficients C_{11} et C_{44} a été effectuée en utilisant uniquement le mécanisme de M. Blume et R. Orbach. Nous avons négligé les autres processus considérés précédemment (Watanabe, Das-Orbach et Sharma, spin-spin). Ces effets seront étudiés dans le cas de l'ion placé dans un champ de symétrie axiale et nous montrerons alors que leur influence est faible. Nous avons également négligé toute déformation locale due à la différence entre le rayon ionique de l'impureté et celui du Zn^{++} .

La comparaison des éléments de matrice homologues de $\mathcal{H}_p$ et de ΔV_{pair} conduit à :

$$\begin{aligned} \langle \frac{5}{2} | \mathcal{H}_p | \frac{5}{2} \rangle - \langle \frac{3}{2} | \mathcal{H}_p | \frac{3}{2} \rangle &= -6(D_{11} + D_{22}) = -\frac{\sqrt{5}}{3} (B_4^0)' (2\nu - \mu) \\ \langle \frac{5}{2} | \mathcal{H}_p | \frac{1}{2} \rangle &= (D_{11} - D_{22} - 2iD_{12}) \frac{\sqrt{10}}{2} = \frac{\sqrt{10}}{2} \left\{ \frac{\sqrt{15}}{7\sqrt{2}} (B_2^{-2} - B_2^2) \lambda - \frac{\sqrt{2}}{14} \left(\frac{11}{3} B_4^{-2} + B_4^2 \right) \mu \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{3} B_4^{-2} + B_4^2 \right) \nu \right\} \end{aligned}$$

En exprimant les D_{ij} en fonction des C_{kl} on montre que C_{11} n'intervient que dans D_{11} et D_{22} et C_{44} que dans D_{12} . Nous avons montré (§ III-A-3) que les D_{ij} étaient réels et symétriques. La première équation donne C_{11} , l'identification des parties imaginaires de la seconde équation donne C_{44} .

$(B_4^0)'$ est définie comme suit : pour un cristal parfaitement cubique il existe un rapport α entre $(B_4^0)_C$ et $(B_4^4)_C$: $\alpha = (B_4^0)_C / (B_4^4)_C$

Sous l'effet de la déformation la symétrie cubique est supprimée et l'on pose : $(B_4^0)' = B_4^0 - \alpha B_4^4$

B_4^0 et B_4^4 sont les amplitudes du champ cristallin induit par la déformation.

Le calcul des coefficients B_q^k pour une déformation donnée a été réalisé en tenant compte uniquement du déplacement des premiers voisins de l'impureté. Le résultat du calcul est résumé dans le tableau 1.

	Mn^{2+}	Fe^{3+}
B	730 cm^{-1}	870 cm^{-1}
C	2880 cm^{-1}	3420 cm^{-1}
D_q	-420 cm^{-1}	-1000 cm^{-1} /41/
ζ	300 cm^{-1}	440 cm^{-1}
$\langle r^4 \rangle$	5,5126 a_o^4	2,7894 a_o^4 /40/
$(C_{11})_{th}$	$-1,9 \times 10^{-13}$ cm/dyne	$-1,2 \times 10^{-13}$ cm/dyne
$(C_{44})_{th}$	3×10^{-13} cm/dyne	$1,9 \times 10^{-13}$ cm/dyne
$(C_{11})_{exp}$	$-0,51 \times 10^{-13}$ cm/dyne	-26×10^{-13} cm/dyne
$(C_{44})_{exp}$	$4,4 \times 10^{-13}$ cm/dyne	5×10^{-13} cm/dyne

Tableau 1 : Valeurs expérimentales $(C_{ij})_{exp}$ et théoriques $(C_{ij})_{th}$ des coefficients de couplage spin-réseau pour le Mn^{2+} et le Fe^{3+} dans le ZnS cubique.

Les valeurs des paramètres de Racah B et C du Fe^{3+} dans le ZnS ont été déterminées de la manière suivante :

On connaît les valeurs de B et C du Mn^{2+} dans le ZnS.

On suppose que les quantités $B\text{Fe}^{3+}/B\text{Mn}^{2+}$ et $C\text{Fe}^{3+}/C\text{Mn}^{2+}$ sont égales au rapport des énergies des niveaux ^4G des ions libres Fe^{3+} et Mn^{2+} qui a pour valeur : /43/

$$^4\text{G}(\text{Fe}^{3+}) / ^4\text{G}(\text{Mn}^{2+}) = 32000 / 26850$$

Nous avons utilisé les valeurs suivantes pour les contraintes de rigidité /23/

$$c_{11} = 10,79 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$$

$$c_{44} = 4,12 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$$

$$c_{12} = 7,22 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$$

Nous voyons que s'il y a accord entre les ordres de grandeurs théoriques et expérimentaux pour le manganèse, il n'en est pas de même pour le fer.

Une des raisons pour lesquelles on ne peut espérer un accord plus parfait est que l'on prend des coefficients macroscopiques pour exprimer des déformations microscopiques.

3 - CALCUL DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE SPIN-RESEAU POUR LE Mn^{2+} EN SITE AXIAL.

Comme au paragraphe précédent nous comparons les éléments de matrice de l'hamiltonien de spin $\mathcal{H}_p$ aux éléments homologues

$$\langle ({}^6\text{SM}_S)' | \Delta V_{\text{pair}} | ({}^6\text{SM}_S')' \rangle .$$

L'hamiltonien de spin du système est maintenant :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_p = & (G_{11}\epsilon_1 + G_{12}\epsilon_2 + G_{13}\epsilon_3 + G_{15}\epsilon_5)S_1^2 \\
 & + (G_{12}\epsilon_1 + G_{11}\epsilon_2 + G_{13}\epsilon_3 - G_{15}\epsilon_5)S_2^2 \\
 & + [-(G_{11}+G_{12})(\epsilon_1+\epsilon_2) - 2G_{13}\epsilon_3]S_3^2 \\
 & + (G_{44}\epsilon_4 - G_{51}\epsilon_6)(S_2S_3 + S_3S_2) \\
 & + [G_{51}(\epsilon_1-\epsilon_2) + G_{44}\epsilon_5](S_1S_3 + S_3S_1) \\
 & + [-G_{15}\epsilon_4 + \frac{1}{2}(G_{11}-G_{12})\epsilon_6](S_1S_2 + S_2S_1)
 \end{aligned}$$

Nous allons évaluer les G_{ij} en prenant des déformations particulières pour lesquelles une seule composante ϵ_i est non nulle.

Prenant la déformation où seule ϵ_1 est différente de zéro, on obtient :

$$\begin{aligned}
 (G_{11}+G_{12})_{\epsilon_1 \neq 0} &= -\frac{1}{6} \left[\left\langle \left(\frac{5}{2} \frac{5}{2}\right)' \middle| \Delta V_{\text{pair}} \middle| \left(\frac{5}{2} \frac{5}{2}\right)' \right\rangle - \left\langle \left(\frac{5}{2} \frac{3}{2}\right)' \middle| \Delta V \middle| \left(\frac{5}{2} \frac{3}{2}\right)' \right\rangle \right] \\
 (G_{11}-G_{12})_{\epsilon_1 \neq 0} &= \frac{2}{\sqrt{10}} \left\langle \left(\frac{5}{2} \frac{5}{2}\right)' \middle| \Delta V_{\text{pair}} \middle| \left(\frac{5}{2} \frac{1}{2}\right)' \right\rangle \\
 (G_{51})_{\epsilon_1 \neq 0} &= \frac{\sqrt{5}}{10} \left\langle \left(\frac{5}{2} \frac{5}{2}\right)' \middle| \Delta V_{\text{pair}} \middle| \left(\frac{5}{2} \frac{3}{2}\right)' \right\rangle
 \end{aligned}$$

L'utilisation de la déformation où seule ϵ_5 est différente de zéro conduit à :

$$\begin{aligned}
 (G_{44})_{\epsilon_5 \neq 0} &= \frac{\sqrt{5}}{20} \left\langle \left(\frac{5}{2} \frac{5}{2}\right)' \middle| \Delta V \middle| \left(\frac{5}{2} \frac{3}{2}\right)' \right\rangle \\
 (G_{15})_{\epsilon_5 \neq 0} &= \frac{1}{\sqrt{40}} \left\langle \left(\frac{5}{2} \frac{5}{2}\right)' \middle| \Delta V \middle| \left(\frac{5}{2} \frac{1}{2}\right)' \right\rangle
 \end{aligned}$$

Enfin la considération de la seule composante ϵ_3 permet de déduire G_{13}

$$(G_{13})_{\epsilon_3 \neq 0} = \frac{1}{12} \left[\left\langle \left(\frac{5}{2} \frac{5}{2}\right)' \middle| \Delta V \middle| \left(\frac{5}{2} \frac{5}{2}\right)' \right\rangle - \left\langle \left(\frac{5}{2} \frac{3}{2}\right)' \middle| \Delta V \middle| \left(\frac{5}{2} \frac{3}{2}\right)' \right\rangle \right]$$

Nous devons ensuite calculer les éléments de matrice

$$\left\langle (SM_S)' \middle| \Delta V \middle| (SM_S')' \right\rangle .$$

On peut facilement vérifier que la différence des éléments de matrice intervenant dans G_{11} , G_{12} et G_{13} est semblable à l'expression donnée par R.R. Sharma /18/. Les fonctions d'ondes utilisées dans ce chapitre sont données dans l'appendice A-4.

Les éléments de matrice qui interviennent dans le calcul des G_{ij} sont les suivants :

$$\begin{aligned} \langle (\frac{5}{2} \frac{5}{2})' | \Delta V | (\frac{5}{2} \frac{5}{2})' \rangle - \langle (\frac{5}{2} \frac{3}{2})' | \Delta V | (\frac{5}{2} \frac{3}{2})' \rangle &= -\frac{12\sqrt{5}}{14} B_2^0 + \frac{12\sqrt{5}}{189} (7\nu + 4\mu) (B_4^0)' \\ \langle (\frac{5}{2} \frac{5}{2})' | \Delta V | (\frac{5}{2} \frac{3}{2})' \rangle &= (\frac{5\sqrt{2}}{7\sqrt{3}} B_2^1 - \frac{10\sqrt{3}}{21} B_2^{-2})_\lambda + (\frac{8\sqrt{20}}{63} B_4^1 - \frac{10\sqrt{20}}{63} B_4^{-2} - \frac{3\sqrt{140}}{189} B_4^4)_\mu \\ &\quad + (-\frac{\sqrt{20}}{18} B_4^1 + \frac{5\sqrt{20}}{18} B_4^2 + \frac{\sqrt{140}}{9} B_4^4)_\nu \\ \langle (\frac{5}{2} \frac{5}{2})' | \Delta V | (\frac{5}{2} \frac{1}{2})' \rangle &= (-\frac{10}{7\sqrt{3}} B_2^2 - \frac{5\sqrt{2}}{7\sqrt{3}} B_2^{-1})_\lambda + (\frac{8\sqrt{5}}{63} B_4^2 - \frac{2\sqrt{5}}{63} B_4^{-1} + \frac{5\sqrt{5}}{9\sqrt{7}} B_4^{-4})_\mu \\ &\quad + (-\frac{\sqrt{5}}{3} B_4^2 - \frac{\sqrt{5}}{3} B_4^{-1})_\nu \\ \text{avec :} \quad (B_4^0)' &= B_4^0 - \sqrt{\frac{7}{10}} B_4^{-3} \end{aligned}$$

Le système d'axe cristallin utilisé est le système trigonal OXYZ (fig. 9) où $\vec{OX}$ est dans un plan miroir et $\vec{OZ}$ parallèle à l'axe c. Dans chaque cas il est nécessaire de calculer la variation du champ cristallin due à la déformation non nulle choisie.

4 - RESULTATS POUR LE Mn^{2+} EN SITE AXIAL

Nous avons vu au paragraphe I-4-b que, dans les cristaux présentant des défauts d'empilement, il y a plusieurs sites axiaux possibles. Chaque site étudié est double (deux positions se correspondent par symétrie par rapport à l'axe c). La phase cubique étant prédominante dans les cristaux utilisés, nous considérerons les sites axiaux comme étant dus à des défauts d'empilement (sites AS, PN, AN ; voir § I-4-b). Nous avons également étudié le Mn^{2+} dans la wurtzite (PS) quoique cette structure n'apparaisse pas dans notre spectre expérimental R.P.E ($D = -98,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} / 30 - 35/$).

L'étude expérimentale a été effectuée sur le site axial ayant la plus grande valeur de D ($D = -131 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Cette raie a été attribuée au site AS par B. Clerjaud et ses collaborateurs /44/. En plus de ce site était présent le site axial de paramètre D :

$$D = 36,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

a) Mécanisme Blume-Orbach

Les paramètres α_i , β_i et γ_i qui interviennent dans les fonctions propres des niveaux 4T_1 , sont déterminés de façon à obtenir l'accord optimal entre les niveaux 4T_1 , 4T_2 et 4E calculés et les spectres optiques expérimentaux (§ I-6).

Ceci conduit aux valeurs suivantes :

$$p_{\alpha\alpha} = 44,09 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

$$p_{\alpha\gamma} = -7,46 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

$$p_{\alpha\beta} = -0,36 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

Les autres valeurs qui interviennent dans le calcul sont $\tau = 300 \text{ cm}^{-1}$, $\langle 3d|r^2|3d \rangle = 1,548 a_0^2$, $\langle 3d|r^4|3d \rangle = 5,516 a_0^4$ /31/ (a_0 est le premier rayon de Bohr)

La distance Zn - S appelée R est $2,35 \text{ \AA}$ /32/.

Le champ cristallin induit par la pression a été calculé dans le modèle des charges ponctuelles en tenant compte des premiers, seconds et troisièmes voisins. Les valeurs des composantes du champ cristallin pair induit par la pression et leurs contributions aux G_{ij} pour la wurtzite ainsi que pour les sites AS et PN sont données dans le tableau 2.:

Amplitude des composantes du champ cristallin induit par la pression. L'indice i signifie que ϵ_i est la seule déformation responsable de l'amplitude.

Ces valeurs permettent le calcul des G_{ij} placés dans la colonne de droite. Les B_k^q sont donnés en unité $e^2/2a_0^{k+1}$ (a_0 est le premier rayon de Bohr).

Tableau 2

	Wurtzite	AS et PN *	
$(B_2^0)_{\epsilon_1}$	+ 0,13104	+ 0,13104	} $G_{11} + G_{12}$
$(B_4^0)'_{\epsilon_1}$	+ 0,10684	+ 0,10684	
$(B_2^0)_{\epsilon_3}$	- 0,39089	- 0,39089	} G_{13}
		(- 0,26211)	
$(B_4^0)'_{\epsilon_3}$	- 0,21061	- 0,19612	
		(- 0,20017)	
$(B_2^{-2})_{\epsilon_1}$	- 0,02674	- 0,02674	} G_{51}
$(B_2^1)_{\epsilon_1}$	+ 0,25502	+ 0,18914	
$(B_4^1)_{\epsilon_1}$	- 0,04404	- 0,05044	
$(B_4^2)_{\epsilon_1}$	- 0,01177	- 0,01177	
$(B_4^4)_{\epsilon_1}$	- 0,08231	- 0,08231	
$(B_2^{-2})_{\epsilon_5}$	- 0,25489	- 0,18904	} G_{44}
$(B_2^1)_{\epsilon_5}$	- 0,13339	- 0,13339	
		(- 0,10708)	
$(B_4^1)_{\epsilon_5}$	- 0,06374	- 0,06374	
		(- 0,06141)	
$(B_4^{-2})_{\epsilon_5}$	+ 0,03114	+ 0,04321	} G_{15}
$(B_4^4)_{\epsilon_5}$	- 0,02354	- 0,02411	

* Les valeurs pour PN sont données entre parenthèses.

Tableau 3 : Contribution des composantes $V_q^{(k)}$ du champ cristallin aux coefficients G_{ij} . Les valeurs numériques sont données en cm^{-1} .

Champ cristallin	Wurtzite	AS et PN *		
	$G_{11} + G_{12}$	G_{13}	$G_{11} + G_{12}$	G_{13}
$V_0^{(2)}$	+ 0,00176	- 0,00257	+ 0,00176	- 0,00257 (- 0,00172)
$V_0^{(4) '}$	+ 0,31544	- 0,31088	+ 0,31544	- 0,28949 (- 0,29547)
	G_{51}	G_{44}	G_{51}	G_{44}
$V_{-2}^{(2)}$	+ 0,00020	+ 0,00193	+ 0,00020	+ 0,00143
$V_1^{(2)}$	+ 0,00137	- 0,00072	+ 0,00102	- 0,00072 (- 0,00058)
$V_1^{(4)}$	- 0,04464	- 0,06456	- 0,05112	- 0,06456 (- 0,06216)
$V_{\pm 2}^{(4)}$	+ 0,05883	- 0,15565	+ 0,05883	- 0,21597
$V_4^{(4)}$	+ 0,43383	+ 0,12408	+ 0,43383	+ 0,12708
	$G_{11} - G_{12}$	G_{15}	$G_{11} - G_{12}$	G_{15}
$V_2^{(4)}$	- 0,09967	+ 0,13164	- 0,09967	+ 0,18266
$V_{-1}^{(4)}$	+ 0,37149	+ 0,26726	+ 0,42546	+ 0,26726 (+ 0,25749)
$V_2^{(2)}$	+ 0,00057	+ 0,00273	+ 0,00057	+ 0,00202
$V_4^{(4)}$	- 0,00358	- 0,00051	- 0,00358	- 0,00052
$V_{-1}^{(2)}$	+ 0,00367	- 0,00099	+ 0,00272	- 0,00099 (- 0,00080)

+ Les valeurs pour PN sont données entre parenthèses.

L'examen du tableau 3, qui donne la contribution des différents coefficients du champ cristallin aux G_{ij} , montre que la partie essentielle découle des termes de rang quatre. Ceci provient de la très grande valeur du paramètre ν par rapport aux paramètres λ et μ définis au paragraphe III-B-1 .

$$\nu = -16325,70 \times 10^{-8} a_o^4$$

$$\mu = 133,56 \times 10^{-8} a_o^4$$

$$\lambda = 37,50 \times 10^{-8} a_o^2$$

Afin de comparer les valeurs théoriques et expérimentales, il est nécessaire de calculer le tenseur C à partir du tenseur G et du tenseur d'élasticité s.

$$C_{ijkl} = G_{ijmn} s_{mnkl}$$

Nous obtenons, en notation de Voigt /22/

$$C_{11} + C_{12} = (G_{11} + G_{12}) (s_{11} + s_{12}) + 2G_{13}s_{13}$$

$$C_{11} - C_{12} = (G_{11} - G_{12}) (s_{11} - s_{12}) + 2G_{15}s_{15}$$

$$C_{44} = G_{44}s_{44} + 2G_{51}s_{15}$$

$$C_{51} = G_{51}(s_{11} - s_{12}) + G_{44}s_{15}$$

$$C_{13} = (G_{11} + G_{12})s_{13} + G_{13}s_{33}$$

$$C_{15} = G_{15}s_{44} + (G_{11} - G_{12}) s_{15}$$

Pour le calcul des déformations des sites AS et PN sous contrainte nous utiliserons comme coefficients s_{ij} , ceux du ZnS cubique exprimés dans le système d'axe trigonal. Ces coefficients ont été mesurés par Don-Berlincourt et col. /33/.

$$s_{12} = -0,463 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

$$s_{13} = -0,219 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

$$s_{11} = 1,108 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

$$s_{33} = 0,864 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

$$s_{44} = 4,117 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

$$s_{15} = -0,689 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

Ces valeurs ont été relevées à 25°C , leur variation relative moyenne est inférieure à $10^{-4}/^{\circ}\text{C}$.

Les coefficients d'élasticité de la wurtzite ont été récemment mesurés en fonction de la température par I.B. Kobayakov et G.S. Pado. A température ambiante leurs valeurs sont /34/ :

$$s_{12} = -0,434 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

$$s_{11} = 1,113 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

$$s_{44} = 3,428 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

$$s_{13} = -0,148 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

$$s_{33} = 0,853 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

La variation relative de ces derniers coefficients est elle aussi inférieure à $10^{-4}/^{\circ}\text{C}$.

Ces faibles variations montrent que les coefficients de couplage spin-réseau dépendent peu de la température et par la suite on ne s'occupera pas de ce problème.

Les valeurs expérimentales et théoriques des C_{ij} sont données dans les tableaux 4 et 5.

	Sites PN	Sites AS	Valeur expérimentale	
C_{11}	+ 1,20	+ 1,09	+ 1,9	(10%)
C_{12}	+ 1,20	+ 2,18	$\sim - 0,06$	
C_{51}	+ 7,98	+ 8,02	+ 0,97	(10%)
C_{13}	- 3,26	- 3,22	- 1,8	(10%)
C_{44}	- 6,14	- 6,17	+ 1,4	(10%)
C_{15}	+ 7,94	+ 8,14	+ 1,9	(10%)

Tableau 4 - Valeurs expérimentales et théoriques (mécanisme B0) des coefficients C_{ij} . Toutes les valeurs sont données en unité 10^{-13} cm/dyne . La précision des valeurs expérimentales est donnée entre parenthèses.

	Contribution des champs pairs (mécanisme BO)	Contribution des champs pairs équivalents de rang quatre	Valeur théorique
C_{11}	+ 3,65	- 0,91	+ 2,74
C_{12}	- 0,57	- 0,11	- 0,68
C_{51}	+ 6,96	+ 1,20	+ 8,16
C_{13}	- 3,14	+ 0,30	- 2,84
C_{44}	- 1,63	+ 0,84	- 0,79
C_{15}	+ 6,86	+ 0,89	+ 7,75

Tableau 5 - Valeurs théoriques des coefficients C_{ij} du Mn^{++} dans la wurtzite. (Mécanisme BO et contribution des champs pairs équivalents). Toutes les valeurs sont données en unité 10^{-13} cm/dyne.

Compte tenu de la complexité du problème on peut considérer que le modèle fournit une interprétation satisfaisante des résultats expérimentaux sauf dans le cas de C_{12} et C_{44} pour lesquels le signe prévu est incorrect.

Dans le cas de C_{12} , la valeur théorique est imprécise car elle est obtenue par demi différence entre les quantités très voisines ($C_{11}+C_{12}$) et ($C_{11}-C_{12}$). Il est possible que cette imprécision aille jusqu'à entraîner une erreur de signe.

Il n'y a pas de différence significative entre les valeurs théoriques des C_{ij} pour les deux sites axiaux. Nous ne pouvons déterminer en comparant avec les valeurs expérimentales dans quel site AS ou PN est placé l'ion Mn^{++} . Nous donnons à titre indicatif dans le tableau 5 les valeurs des C_{ij} pour Mn^{2+} dans la wurtzite, le site du Mn^{2+} étant alors de type PS.

b) Autres mécanismes

Les processus suivants, sauf celui faisant intervenir la

partie impaire du champ cristallin nécessitent la connaissance de la composante axiale du champ cristallin. Nous n'avons effectué les calculs que pour la wurtzite. Nous n'avons pas étudié les autres structures (AS et PN) les résultats devant être analogues.

α) Processus Watanabe

Nous pouvons appliquer le mécanisme de H. Watanabe /36/ à notre cas (fig. 18 - 3). Le terme suivant contribue aux coefficients G_{ij} .

$$\frac{\langle {}^6S | \mathcal{H}_{so} | {}^4P \rangle \langle {}^4P | V_{pair} | {}^4D \rangle \langle {}^4D | \Delta V_{pair} | {}^4P \rangle \langle {}^4P | \mathcal{H}_{so} | {}^6S \rangle + c.c.}{[E({}^6S) - E({}^4P)]^2 [E({}^6S) - E({}^4D)]}$$

Seuls les termes en $B_2^0 D_q^{(2)}$ interviennent dans le calcul car il n'y a que les harmoniques sphériques tels que $l \leq 3$ qui peuvent donner un élément de matrice non nul entre les termes $|{}^4P\rangle$ et $|{}^4D\rangle$. Pour l'ion Mn^{2+} dans la wurtzite, l'amplitude des potentiels de rang deux est faible. Dans le système d'axe trigonal, le seul terme non nul est B_2^0 égal à :

$$B_2^0 = -0,00073 e^2 / 2a_0^3$$

La contribution de ce mécanisme à la valeur des G_{ij} est inférieure à 10^{-4} cm^{-1} et donc négligeable dans notre cas.

β) Processus Das - Orbach - Sharma

Le mécanisme généralisé de Das-Orbach-Sharma /4/ (fig. 18-4) tient compte du mélange des fonctions d'onde de la configuration $(3d^5)$ avec celles des configurations $(3d^4 4s)$, $(3d^4 4d)$ et $(3d^4 4g)$ par l'intermédiaire du champ cristallin axial. L'élément de matrice à considérer est le suivant :

$$\sum_{i T_1} \frac{\langle {}^3S | \mathcal{H}_{so} | {}^4T_1' \rangle \langle {}^4T_1' | \Delta V_{pair} + \mathcal{H}_{ax} | {}^4T_1' \rangle \langle {}^4T_1' | \mathcal{H}_{so} | {}^6S \rangle}{[E({}^6S) - E({}^4T_1')]^2}$$

où ${}^4T_1'$ signifie que les fonctions 4T_1 font intervenir les configurations excitées mentionnées précédemment.

Ici encore l'effet est conditionné par le coefficient B_2^0 et, est négligeable à cause de la petitesse de ce paramètre. Sa contribution est de l'ordre de 10^{-4} cm^{-1} .

γ) Interaction spin-spin

Dans notre cas, le mécanisme spin-spin donne une contribution qui n'est pas tout à fait négligeable. La contribution aux termes diagonaux de l'hamiltonien de spin a été étudiée par R.R. Sharma /18/ (fig. 18 - 1).

Cette perturbation est de la forme :

$$\frac{\langle {}^6S(3d^5) | \Delta V_{\text{pair}} | {}^6D(3d^4 4s) \rangle \langle {}^6D(3d^4 4s) | \mathcal{H}_{ss} | {}^6S(3d^5) \rangle + \text{c.c.}}{E[{}^6S(3d^5)] - E[{}^6D(3d^4 4s)]}$$

En utilisant les résultats de Sharma, on trouve que pour le Mn^{2+} dans la wurtzite, la contribution à $G_{11} + G_{12}$ et à G_{13} est :

$$\begin{aligned} G_{11} + G_{12} &= - 0,01932 \text{ cm}^{-1} \\ G_{13} &= 0,025853 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Cet effet est assez important. Il ne modifie cependant pas considérablement les valeurs obtenues par le mécanisme Blume-Orbach puisqu'il est de l'ordre de 10% de la valeur obtenue.

δ) Influence des champs cristallins impairs

Nous allons considérer un mécanisme qui n'avait pas été étudié dans les travaux précédents, c'est la contribution de la partie impaire du potentiel cristallin par l'intermédiaire des configurations de parité opposées ($3d^4 4p$) et ($3d^4 4f$) (fig. 18-5). L'élément de matrice qui intervient est le suivant :

$$\sum_{i T_1 j T_1 \Gamma e} \frac{\langle {}^6A_1 | \mathcal{H}_{so} | {}^4T_1 \rangle \langle {}^4T_1 | V_{\text{imp}} | {}^4\Gamma_e \rangle \langle {}^4\Gamma_e | \Delta V_{\text{imp}} | {}^4T_1 \rangle \langle {}^4T_1 | \mathcal{H}_{so} | {}^6A_1 \rangle}{[E({}^6A_1) - E({}^4T_1)] [E({}^6A_1) - E({}^4T_1)] [E({}^6A_1) - E({}^4\Gamma_e)]}$$

Nous utiliserons la méthode des champs pairs équivalents qui a été considérée d'abord par Kiel /25/. La méthode de calcul a été donnée par Judd /26/ et Ofelt /27/. Nous l'avions appliquée dans une précédente étude relative à l'effet Stark /28/. Nous procédons de la même manière pour le cas considéré. Le champ cristallin induit par la déformation est de la forme :

$$\Delta V = \sum_{t,p} B_t^p D_p^t$$

Ceci conduit à l'expression générale suivante pour le champ pair équivalent. (appendice A-2)

$$\Delta V_{eq} = \sum_{\lambda, p+q} A_{\lambda}^{p+q} D_{p+q}^{\lambda}$$

Les coefficients A_{λ}^{p+q} font intervenir le produit des composantes B_k^q du champ cristallin cubique et les amplitudes B_t^p des déformations provoquées par les contraintes.

Dans le système d'axes trigonaux, les composantes impaires du champ cristallin qui interviennent sont $B_3^0 D_0^3$, $B_3^3 D_3^3$, $B_3^{-3} D_{-3}^3$ et $B_1^0 D_0^1$.

Ceci entraîne que le mélange avec la configuration $(3d^4 4p)$ ne peut se faire que par l'intermédiaire des champs impairs suivants induits par la pression $B_1^q D_q^1$ et $B_3^q D_q^3$. L'étude de l'influence de la configuration $(3d^4 4f)$ nécessiterait la prise en considération des champs impairs $B_5^q D_q^5$. Nous négligerons ici cette configuration, la valeur moyenne $\langle n_l | r^k | n'_l \rangle$ étant beaucoup plus petite pour la configuration $(3d^4 4f)$ que pour la configuration $(3d^4 4p)$ pour le Mn^{2+} /42/.

La contribution de la configuration $(3d^4 4p)$ aux coefficients de couplage spin-réseau se déduit des formules précédentes, des amplitudes B_k^q du champ cristallin donné dans l'appendice A-2 et d'un calcul reliant les amplitudes B_t^p aux déformations. De même que pour les champs pairs, la contribution des champs pairs équivalents de rang deux, est négligeable par rapport à celle des champs de rang quatre. Ces champs ont été calculés dans le modèle des charges ponctuelles pour Mn^{2+} dans la wurtzite. Les résultats sont donnés dans le tableau 5. Ils ont été calculés compte tenu des formules données dans l'appendice A-2. On a utilisé les valeurs suivantes données par C. Barthou /37/ :

$$B_3^0 = 0,0211 e^2/2a_0^4, \quad B_3^3 = -0,0132 e^2/2a_0^4, \quad B_1^0 = -0,0496 e^2/2a_0^2$$

5 - INFLUENCE DE LA PIEZO ELECTRICITE SUR LA VALEUR DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE.

R. Parrot a étudié /38/ l'influence d'un champ électrique extérieur sur le spectre R.P.E d'un ion $3d^5$ dans différentes matrices. Il a constaté, en étudiant un cristal électriquement isolé soumis à un champ électrique constant, une migration de charges électriques qui compensent au bout de quelques dizaines de secondes le champ électrique initial.

Lors de nos expériences, nous avons appliqué des contraintes statiques. Les charges mobiles avaient le temps de se déplacer et d'annuler le champ électrique interne créé par l'effet piezo-électrique. Ceci nous permet d'affirmer que les coefficients de couplage spin-réseau ont été mesurés à champ interne nul. Nous allons cependant estimer la contribution de la piezo-électricité à la valeur des coefficients de couplage dans l'hypothèse où les charges mobiles n'auraient pas annulé le champ électrique interne.

Considérons un échantillon de cristal parfait cubique allongé suivant l'axe $[1\bar{1}0]$ et effectuons une pression parallèlement à cet axe. Il y a apparition d'une polarisation électrique de composante P_i :

$$P_i = d_{ij} \sigma_j$$

où les d_{ij} sont les composantes du tenseur piezo-électrique. Cette polarisation est la même que celle qui résulterait d'un champ électrique extérieur de composante E_i :

$$E_i = \frac{d_{ij} \sigma_j}{\epsilon_0 (\epsilon_r - \frac{5}{2})}$$

L'opérateur d'effet Stark (hamiltonien de spin rendant compte de l'effet du champ électrique) s'écrit :

$$\mathcal{H}_{\text{stark}} = \sum_{q,j,k} R_{qjk} S_j S_k E_q$$

où R_{qjk} est un tenseur de rang trois qui se réduit à un scalaire R dans le cas d'un cristal cubique.

Dans le cas envisagé seul σ_6 est différent de zéro, de plus en symétrie cubique les trois composantes non nulles du tenseur d_{ij} sont égales :

$$d_{14} = d_{25} = d_{36}$$

Ce qui entraîne que seule E_3 est non nulle.

La perturbation est la somme de $\mathcal{H}_p$ (due à la contrainte seule) et de $\mathcal{H}_{\text{stark}}$. On voit alors que seul le coefficient C_{44} est modifié et devient $\tilde{C}_{44}$ tel que :

$$\tilde{C}_{44} = C_{44} + \frac{R d_{14}}{\epsilon_0 (\epsilon_r - \frac{5}{2})}$$

Pour le ZnS on a :

$$\epsilon_r = 8,1 \quad , \quad d_{14} = 10^{-12} \text{ C/N} \quad /33/$$

Pour le Mn^{2+} $R = 0,09 \text{ G/kV/mm}$ et $R = 1,4 \text{ G/kV/mm}$ pour le Fe^{3+} /38/
Ce qui donne :

$$\tilde{C}_{44} = (4,4 + 0,17) \times 10^{-13} \text{ cm/dyne} \quad \text{Mn}^{2+}$$

$$\tilde{C}_{44} = (5,0 + 2,7) \times 10^{-13} \text{ cm/dyne} \quad \text{Fe}^{3+}$$

Nous voyons que la contribution est petite pour le manganèse(4%) elle est importante pour le Fe^{3+} (de l'ordre de 50%). Ceci nous montre que les conditions expérimentales sont très importantes pour la détermination des coefficients de couplage spin-réseau pour des cristaux piezo-électriques. Il serait intéressant d'étudier le déplacement des raies sous l'effet de contraintes alternatives de fréquence suffisamment élevée car on pourrait mettre en évidence l'action de l'effet piezo-électrique.

6 - CONCLUSION.

Nous avons montré dans ce chapitre que l'effet des pressions sur le spectre R.P.E d'un ion $3d^5$ peut se mettre sous la forme $\sum_{ijkl} C_{ijkl} \sigma_{kl} S_i S_j$ et que, dans nos conditions expérimentales la piezo-électricité ne contribue pas à la valeur des coefficients C_{ijkl} .

Nous avons déterminé les valeurs des coefficients C_{11} et C_{44} pour le Mn^{2+} et le Fe^{3+} dans la blende. Nous avons également déterminé les six coefficients C_{mn} pour le Mn^{2+} placé dans un site de symétrie C_{3v} . Nous n'avons observé aucun effet sur le facteur g . Le calcul théorique montre que la contribution principale à ces coefficients provient du mécanisme de M. Blume et R. Orbach. Le champ pair équivalent donne une contribution non négligeable au mécanisme précédent mais ne change pas l'ordre de grandeur du résultat*.

Nous devons signaler que dans les calculs nous avons négligé les déformations locales dues aux différences de rayon ionique entre le Zn^{2+} et le Mn^{2+} et le Fe^{3+} /39/ ou celles dues à la proximité des fautes d'empilement.

Pour le cas du Mn^{2+} placé en site axial, le calcul donne le bon ordre de grandeur sauf pour les coefficients C_{12} et C_{44} . Le modèle utilisé ne permet pas une identification du site responsable de la raie observée. Cependant il montre que les C_{ij} devraient être peu différents pour les sites AS et PN.

La connaissance de la valeur expérimentale des coefficients de couplage spin-réseau est utile pour l'étude des temps de relaxation des cristaux précédents. En effet cela nous permet, étant donné un processus de relaxation, de prévoir son ordre de grandeur. Il faut cependant bien faire attention que l'on a effectué des mesures statiques alors que les mesures de relaxation font intervenir des coefficients de couplage spin-réseau dynamique.

* Un travail récent de R. Parrot /45/ montre l'importance de l'effet relativiste dans le calcul des coefficients de couplage spin-réseau.

CONCLUSION

Notre étude sur les ions $3d^5$ utilisés comme activateurs dans des matrices de composés $A_{II} - B_{VI}$, se décompose donc en deux parties. L'une a trait à la caractérisation d'un niveau excité ($ZnS:Mn$, $ZnSe:Mn$), l'autre à celle du niveau fondamental ($ZnS:Fe$). Le couplage de l'ion avec son environnement y est chaque fois étudié.

Résultats obtenus :

Après une étude systématique de la structure de la transition notée ${}^6A_1 \rightarrow \{{}^4E, {}^4A_1\}$, nous avons analysé son comportement ainsi que les variations d'intensité des raies sous l'influence de contraintes externes ou celle d'un champ magnétique intense. Ceci nous a amené à supposer que l'on n'avait affaire qu'à la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$. Un calcul approché de covalence a montré que celle-ci lève la dégénérescence des niveaux 4E et 4A_1 . Dans l'hypothèse du champ cristallin faible, nous avons obtenu un accord satisfaisant entre les mesures expérimentales et les valeurs théoriques pour la séparation et les forces d'oscillateur des raies sous contraintes ou sous champ magnétique dans le cas du $ZnS:Mn^{++}$.

Nous avons également montré que la probabilité de transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$ est beaucoup plus faible que celle de la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$. La transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$ peut donc être difficilement observée dans la région explorée. Nous en concluons que la structure observée correspond à la transition:

$$\{\Gamma_7({}^6A_1), \Gamma_8({}^6A_1)\} \rightarrow \{\Gamma_6({}^4E), \Gamma_8({}^4E), \Gamma_7({}^4E)\}$$

Nous avons aussi étudié l'effet des contraintes uniaxiales sur le spectre R.P.E du ZnS:Mn et ZnS:Fe. Aucune variation du facteur g et aucun déplacement quadratique des raies n'ont été observés. De la mesure du déplacement des raies sous contraintes, nous avons déduit la valeur des coefficients de couplage spin-réseau, pour un site de symétrie tétraédrique (ZnS:Mn⁺⁺, ZnS:Fe³⁺) et un autre de symétrie C_{3v} (ZnS:Mn⁺⁺).

Nous avons interprété ces résultats d'après le modèle du champ cristallin faible proposé par M. Blume et R. Orbach. Les mécanismes étudiés par H. Watanabe, T.P. Das, R. Orbach et R.R. Sharma ainsi que l'interaction spin-spin donnent des contributions beaucoup plus faibles.

Nous avons considéré une nouvelle perturbation faisant intervenir d'une part la partie impaire du champ cristallin induit par la pression, d'autre part le mélange des configurations 3d⁵ et (3d⁴4p), (3d⁴4f) etc.. par le champ cubique impair. La contribution principale provient de la configuration (3d⁴4p). Elle est de l'ordre de 20 % de celle due au mécanisme de M. Blume et R. Orbach. La comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux est satisfaisante dans le cas de ZnS:Mn⁺⁺ (sauf pour le coefficient C₄₄ de l'ion en symétrie C_{3v}). Dans le cas de ZnS:Fe³⁺, la théorie ne prévoit pas un ordre de grandeur correct.

Perspectives :

Examinons maintenant les prolongements possibles de ce travail.

On pourrait songer à perfectionner le modèle du champ cristallin afin d'améliorer l'accord théorie-expérience en particulier dans le cas de ZnS:Fe et ZnS:Mn. Il semble que cela serait illusoire. En effet on sait que ces corps ont un caractère covalent prononcé.

C'est donc dans le cadre d'un modèle covalent que l'on peut espérer expliquer quantitativement les résultats.

Il serait important d'étendre l'étude que nous avons effectuée sur le niveau 4E aux autres niveaux. Nous avons commencé à analyser le niveau 4T_2 mais l'exploitation des résultats expérimentaux est difficile.

Dans nos expériences la piezo-électricité ne contribue pas à la valeur des coefficients de couplage spin-réseau du fait de l'annulation du champ électrique interne. Il serait intéressant d'appliquer une contrainte alternative car le champ électrique interne pourrait alors se manifester et l'on devrait observer une modification des coefficients de couplage spin-réseau.

Enfin la suite logique de notre travail en R.P.E est l'étude des temps de relaxation, surtout ceux faisant intervenir le processus direct.

Appendice 1 -

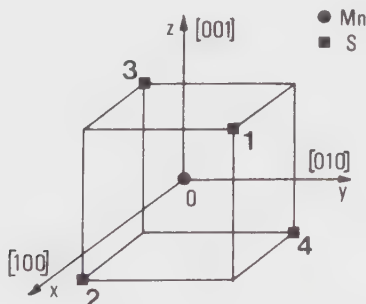
Calcul de la variation du champ cristallin de symétrie Td sous l'influence d'une contrainte uniaxiale.

Pour effectuer ce calcul nous utilisons la méthode de Van Vleck /1 - 2/ qui consiste à développer le potentiel cristallin V en fonction du déplacement des premiers voisins. Ce modèle quoique grossier, peut donner une assez bonne idée de la grandeur des phénomènes.

1 - DEVELOPPEMENT DU POTENTIEL EN FONCTION DES COORDONNEES DE SYMETRIE.

a) Coordonnées adaptées à la symétrie du système.

L'ion paramagnétique, entouré de ses quatre plus proches voisins placés aux sommets d'un tétraèdre régulier est considéré comme formant une molécule de type XY_4 . Le trièdre de référence du système a son origine placée au centre de gravité de la molécule au repos et ses trois axes perpendiculaires aux faces du cube construit sur le tétraèdre.



Soit (X_n, Y_n, Z_n) le déplacement de l'ion n par rapport à sa position d'équilibre. Nous supposons que les ions composant la molécule ont même masse. Nous obtenons alors pour les expressions des

coordonnées internes de vibration :

$$A_1 \quad Q_1 = \frac{1}{\sqrt{12}} [X_1 + Y_1 + Z_1 + X_2 - Y_2 - Z_2 - X_3 - Y_3 + Z_3 - X_4 + Y_4 - Z_4]$$

$$E \quad \begin{cases} Q_\theta = \frac{1}{2\sqrt{6}} [X_1 + X_2 - X_3 - X_4 + Y_1 - Y_2 - Y_3 + Y_4 - 2(Z_1 - Z_2 + Z_3 - Z_4)] \\ Q_\epsilon = \frac{1}{2\sqrt{2}} [-X_1 - X_2 + X_3 + X_4 + Y_1 - Y_2 - Y_3 + Y_4] \end{cases}$$

$$T_2^a \quad \begin{cases} Q_\xi^a = \frac{1}{2\sqrt{5}} [X_1 + X_2 + X_3 + X_4 - 4X_0] \\ Q_\eta^a = \frac{1}{2\sqrt{5}} [Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 - 4Y_0] \\ Q_\zeta^a = \frac{1}{2\sqrt{5}} [Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 - 4Z_0] \end{cases}$$

$$T_2^b \quad \begin{cases} Q_\xi^b = \frac{1}{2\sqrt{2}} [Y_1 - Y_2 + Y_3 - Y_4 + Z_1 - Z_2 - Z_3 + Z_4] \\ Q_\eta^b = \frac{1}{2\sqrt{2}} [X_1 - X_2 + X_3 - X_4 + Z_1 + Z_2 - Z_3 - Z_4] \\ Q_\zeta^b = \frac{1}{2\sqrt{2}} [X_1 - X_2 - X_3 + X_4 + Y_1 + Y_2 - Y_3 - Y_4] \end{cases}$$

b) Calcul de l'hamiltonien en présence de déformation.

Nous prenons comme potentiel celui créé par des charges ponctuelles e_{eff} placées aux sommets du tétraèdre. L'énergie potentielle d'un électron dans le champ créé par l'ion i est:

$$v_{oi} = - \frac{ee_{\text{eff}}}{r_{oi}}$$

$$r_{oi}^2 = (x_i + X_i - X_0 - x_0)^2 + (y_i + Y_i - Y_0 - y_0)^2 + (z_i + Z_i - Z_0 - z_0)^2$$

x_0 , y_0 , z_0 sont les coordonnées de l'électron par rapport au noyau de l'ion paramagnétique.

X_i , Y_i , Z_i sont les déplacements de l'ion par rapport à sa position d'équilibre.

x_i , y_i , z_i sont les coordonnées de la position de l'ion i à l'équilibre.

Le potentiel subi par les électrons d de la part des ions placés aux sommets du tétraèdre est :

$$V = \sum_0 \sum_{i=1,4} v_{oi} (r_{oi})$$

où la somme 0 est effectuée sur les électrons de la couche incomplète de l'ion $3d^5$ et la somme sur i sur les ions S^{--} .

Si l'on fait un développement limité par rapport aux déplacements des ions créant le potentiel on a :

$$V = V_0 + \sum_{\alpha, \Gamma, M_\Gamma} V(\alpha, \Gamma, M_\Gamma) Q(\alpha, \Gamma, M_\Gamma)$$

$$V(\alpha, \Gamma, M_\Gamma) = \sum_{i=0,4} \left(\frac{\partial V}{\partial X_i} \frac{\partial X_i}{\partial Q} + \frac{\partial V}{\partial Y_i} \frac{\partial Y_i}{\partial Q} + \frac{\partial V}{\partial Z_i} \frac{\partial Z_i}{\partial Q} \right)_{\text{équilibre}}$$

On obtient :

$$V_\theta = \alpha D_0^{(2)} + \beta \left[\frac{\sqrt{7}}{\sqrt{10}} (D_{-4}^{(4)} + D_4^{(4)}) - D_0^{(4)} \right]$$

$$V_\varepsilon = \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \left[D_{-2}^{(2)} + D_2^{(2)} \right] + \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{5}} \beta \left[D_{-4}^{(4)} + D_4^{(4)} \right]$$

$$V_\xi^a = i\gamma \left[D_{-1}^{(2)} + D_1^{(2)} \right]$$

$$V_\eta^a = \gamma \left[D_{-1}^{(2)} - D_1^{(2)} \right]$$

$$V_\zeta^a = i\gamma \left[D_{-2}^{(2)} - D_2^{(2)} \right]$$

$$V_\xi^b = i\delta \left[D_{-1}^{(2)} + D_1^{(2)} \right] + i\delta' \left[D_{-1}^{(4)} + D_1^{(4)} - \sqrt{7}(D_{-3}^{(4)} + D_3^{(4)}) \right]$$

$$V_\eta^b = \delta \left[D_{-1}^{(2)} - D_1^{(2)} \right] + \delta' \left[D_{-1}^{(4)} - D_1^{(4)} + \sqrt{7}(D_{-3}^{(4)} - D_3^{(4)}) \right]$$

$$V_\zeta^b = i\delta \left[D_{-2}^{(2)} - D_2^{(2)} \right] - 2\sqrt{2} i\delta' \left[D_{-2}^{(4)} - D_2^{(4)} \right]$$

$$\alpha = -\frac{2\sqrt{2}}{R^4} |ee_{eff}| \quad \beta = -\frac{10\sqrt{2}}{9} \frac{|ee_{eff}|}{R^6} \quad \gamma = -\frac{10}{3\sqrt{2}} \frac{|ee_{eff}|}{R^4}$$

$$\delta = -\frac{4}{3} \frac{|ee_{eff}|}{R^4} \quad \delta' = \frac{5\sqrt{5}}{3\sqrt{6}} \frac{|ee_{eff}|}{R^6}$$

Si u_i est le déplacement d'un point x_j dans un corps déformé, le tenseur des déformations ϵ_{ij} est défini par

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

Dans le cas d'une déformation homogène, le déplacement $\vec{R}$ d'un point de coordonnées x, y, z est donné par /4/.

$$\Delta \vec{R} = u\vec{i} + v\vec{j} + w\vec{k}$$

$$u = \epsilon_{xx}x + \epsilon_{yx}y + \epsilon_{zx}z = \epsilon_1x + \frac{1}{2}\epsilon_6y + \frac{1}{2}\epsilon_5z$$

$$v = \epsilon_{xy}x + \epsilon_{yy}y + \epsilon_{zy}z = \frac{1}{2}\epsilon_6x + \epsilon_2y + \frac{1}{2}\epsilon_4z$$

$$w = \epsilon_{xz}x + \epsilon_{yz}y + \epsilon_{zz}z = \frac{1}{2}\epsilon_5x + \frac{1}{2}\epsilon_4y + \epsilon_3z$$

On exprime les $Q(\alpha, \Gamma, M_\gamma)$ en fonction des déformations ϵ_{ij} et ensuite celles-ci en fonction des contraintes σ_{kl} par l'intermédiaire du tenseur d'élasticité s_{ijkl}

$$\epsilon_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl}$$

Les composantes σ_{kl} sont elles-mêmes exprimées en fonction de la pression appliquée sur le cristal. Pour une déformation homogène $\sigma_{kl} = l_k l_l P$, où l_k est le cosinus directeur de l'angle que fait P avec la direction cristallographique $\vec{k}$.

Cette méthode de calcul a été employée pour les mesures d'optique et l'interprétation des coefficients spin-réseau en symétrie cubique.

2 - METHODE GENERALE

Dans le cas de l'ion en symétrie C_{3v} on a calculé la variation du potentiel cristallin d'une manière plus générale. C'est-à-dire que nous n'avons pas développé, comme dans le cas cubique, le potentiel cristallin en fonction des coordonnées internes de vibration. Nous avons effectué la somme directement jusqu'au troisième voisin.

Soit ΔV le potentiel cristallin on pose :

$$\Delta V = \sum_{p,t} B_t^p D_p^{(t)}$$

Sans perturbation, le coefficient A_t^p de $D_p^{(t)}$ est donné par la formule suivante :

$$A_t^p = \sqrt{\frac{4\pi}{2t+1}} \sum_i (-1)^p \frac{e^{r_i}}{R_i^{t+1}} Y_t^{-p}(\theta_i, \phi_i)$$

où r_i est la charge du i ème ion placé à la distance R_i de l'ion central, θ_i et ϕ_i sont les angles caractérisant la direction de cet atome. Comme la variation relative des atomes est petite on peut faire un développement limité. On obtient alors :

$$B_t^p = \sum_i \left(\frac{\partial A_t^p}{\partial R_i} \right) \Delta R_i + \left(\frac{\partial A_t^p}{\partial \theta_i} \right) \Delta \theta_i + \left(\frac{\partial A_t^p}{\partial \phi_i} \right) \Delta \phi_i$$

où les valeurs des dérivées sont prises à la position d'équilibre. On exprime ensuite ΔR_i , $\Delta \theta_i$ et $\Delta \phi_i$ en fonction des déplacements u , v et w . On obtient ainsi les B_t^p en fonction des déformations ϵ_l . Pour le cas que nous avons traité, nous avons effectué le calcul jusqu'au troisième plus proche voisin.

Appendice 2 -

Champ pair équivalent

Le calcul des éléments de matrice faisant intervenir deux opérateurs impairs peut se réduire à celui d'un opérateur pair équivalent noté V_{eq} agissant à l'intérieur de la configuration initiale.

Si l'on peut considérer que les niveaux de la configuration excitée sont complètement dégénérés et suffisamment éloignés de la configuration fondamentale, on a :

$$V_{eq} = 2 \sum_{t,p} \sum_{n \neq 0} B_k^q B_t^p \frac{D_q^{(k)} |\psi_n\rangle \langle \psi_n| D_p^{(t)}}{E_0 - E_n}$$

E_n est l'énergie de la configuration excitée ($3d^4 4p$) ou ($3d^4 4f$). Les $|\psi_n\rangle$ sont les états propres de la configuration excitée de parité impaire. Le potentiel pair équivalent, obtenu en faisant la somme sur tous les états $|\psi_n\rangle$ est donné par la formule suivante :

$$V_{eq} = 2 \sum_{\lambda} \sum_{t,p} \sum_{(n' l')} (-1)^{p+q} [\lambda] [\ell] \begin{pmatrix} k & \lambda & t \\ q & -p & -q & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} k \lambda & t \\ \ell \ell' & \ell \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} \ell k \ell' \\ 000 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' t \ell \\ 0 & 00 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell \lambda \ell \\ 000 \end{pmatrix}^{-1} \\ \times \frac{\langle n \ell | r^k | n' l' \rangle \langle n \ell | r^t | n' l' \rangle}{\langle n \ell | r^\lambda | n \ell \rangle} \frac{B_k^q B_t^p}{E_{(n' l')} - E_{(n \ell)}} D_{p+q}^{(\lambda)}$$

Nous indiquons ci-dessous les amplitudes des champs pairs équivalents. Seules les interactions entre la configuration $3d^5$ et la configuration $3d^4 4p$ ont été considérées. L'indice i signifie que les coefficients B_t^p du potentiel cristallin induit par les déformations fait intervenir la i ème composante du tenseur e

$$(B_4^0)_{eq(4p)} = -\frac{36}{35} B_3^0 (B_1^0)_i \mathcal{F}(3,1,4) + \frac{54}{245} B_3^3 (B_3^{-3})_i \mathcal{F}(3,3,4) \\ - \frac{54}{245} B_3^0 (B_3^0)_i \mathcal{F}(3,3,4) - \frac{36}{35} B_1^0 (B_3^0)_i \mathcal{F}(3,1,4)$$

$$\begin{aligned}
 (B_4^1)_{\text{eq}(4p)} &= -\frac{9}{35} \sqrt{10} B_3^0 (B_1^1)_i \mathcal{F}(3,1,4) - \frac{9}{35} \sqrt{15} B_3^0 (B_3^1)_i \mathcal{F}(3,3,4) \\
 &+ \frac{9}{245} \sqrt{30} B_3^3 (B_3^{-2})_i \mathcal{F}(3,3,4) - \frac{9}{35} \sqrt{15} B_1^0 (B_3^1)_i \mathcal{F}(3,1,4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (B_4^2)_{\text{eq}(4p)} &= +\frac{9}{245} \sqrt{3} B_3^0 (B_3^2)_i \mathcal{F}(3,3,4) + \frac{27}{245} \sqrt{2} B_3^3 (B_3^{-1})_i \mathcal{F}(3,3,4) \\
 &- \frac{9}{35} B_3^3 (B_1^{-1})_i \mathcal{F}(3,1,4) - \frac{18}{35} \sqrt{3} B_1^0 (B_3^2)_i \mathcal{F}(3,1,4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (B_4^3)_{\text{eq}(4p)} &= +\frac{27}{245} \sqrt{7} B_3^0 (B_3^3)_i \mathcal{F}(3,3,4) + \frac{27}{245} \sqrt{7} B_3^3 (B_3^0)_i \mathcal{F}(3,3,4) \\
 &- \frac{9}{35} \sqrt{7} B_3^3 (B_1^0)_i \mathcal{F}(3,1,4)
 \end{aligned}$$

$$(B_4^4)_{\text{eq}(4p)} = -\frac{18}{35} \sqrt{7} B_3^3 (B_1^1)_i \mathcal{F}(3,1,4) + \frac{9}{245} \sqrt{42} B_3^3 (B_3^1)_i \mathcal{F}(3,3,4)$$

$$\begin{aligned}
 (B_2^2)_{\text{eq}(4p)} &= +\frac{36}{245} \sqrt{5} B_3^0 (B_3^2)_i \mathcal{F}(3,3,2) + \frac{6}{105} \sqrt{15} B_3^3 (B_1^{-1})_i \mathcal{F}(3,1,2) \\
 &- \frac{18}{245} \sqrt{10} B_3^3 (B_3^{-1})_i \mathcal{F}(3,3,2) - \frac{2}{35} \sqrt{5} B_1^0 (B_3^2)_i \mathcal{F}(3,1,2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (B_2^1)_{\text{eq}(4p)} &= +\frac{6}{105} \sqrt{3} B_3^0 (B_1^1)_i \mathcal{F}(3,1,2) - \frac{18}{245} \sqrt{2} B_3^0 (B_3^1)_i \mathcal{F}(3,3,2) \\
 &- \frac{18}{49} B_3^3 (B_3^{-2})_i \mathcal{F}(3,3,2) - \frac{7}{15} \sqrt{3} B_1^0 (B_1^1)_i \mathcal{F}(1,1,2) \\
 &- \frac{4}{35} \sqrt{2} B_1^0 (B_3^1)_i \mathcal{F}(3,1,2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (B_2^0)_{\text{eq}(4p)} &= -\frac{6}{35} B_3^0 (B_1^0)_i \mathcal{F}(3,1,2) - \frac{72}{245} B_3^0 (B_3^0)_i \mathcal{F}(3,3,2) \\
 &- \frac{36}{49} B_3^3 (B_3^3)_i \mathcal{F}(3,3,2) - \frac{2}{15} \sqrt{7} B_1^0 (B_1^0)_i \mathcal{F}(1,1,2) \\
 &- \frac{6}{35} B_1^0 (B_3^0)_i \mathcal{F}(3,1,2)
 \end{aligned}$$

où $\mathcal{F}(k, \ell, 2)$ sont semblables aux $\mathcal{F}(k, \ell, 4)$ à condition de remplacer $\langle 3d | r^4 | 3d \rangle$ par $\langle 3d | r^2 | 3d \rangle$.

$$\mathcal{F}(3, 3, 4) = \frac{(\langle 3d | r^3 | 4p \rangle)^2}{\langle 3d | r^4 | 3d \rangle} \frac{-1}{E(3d) - E(4p)}$$

$$\mathcal{F}(3, 1, 4) = \frac{\langle 3d | r^3 | 4p \rangle \langle 3d | r | 4p \rangle}{\langle 3d | r^4 | 3d \rangle} \frac{-1}{E(3d) - E(4p)}$$

On a numériquement :

$$\mathcal{F}(3, 3, 4) = 7,55 \text{ en unité } 2a_0^3 / e^2$$

$$\mathcal{F}(3, 1, 4) = 1,81 \text{ en unité } 2a_0 / e^2$$

Appendice 3 -

Eléments de matrice des opérateurs intervenant dans le calcul de l'effet Zeeman.

	Γ_8				Γ_6			Γ_7	
	- 3/2	- 1/2	1/2	3/2	- 1/2	1/2	- 1/2	1/2	
Γ_8	- $\frac{3}{2}$								
	- $\frac{H_z}{2}$			$\frac{H^-}{2}$	- $\frac{\sqrt{3}}{2} H^+$		- $\frac{H^-}{2}$	H_z	
	- $\frac{1}{2}$	$\frac{H_z}{2}$	$\frac{H^+}{2}$		- H_z	$\frac{H^+}{2}$		$\frac{\sqrt{3}}{2} H^-$	
	$\frac{1}{2}$		- $\frac{H_z}{2}$		$\frac{H^-}{2}$	- H_z	- $\frac{\sqrt{3}}{2} H^+$		
Γ_6				$\frac{H_z}{2}$		$\frac{\sqrt{3}}{2} H^-$	H_z	$\frac{H^+}{2}$	
					$\frac{H_z}{2}$	- $\frac{H^+}{2}$			
	- $\frac{1}{2}$					- $\frac{H_z}{2}$			
	$\frac{1}{2}$								
Γ_7							$\frac{H_z}{2}$	- $\frac{H^+}{2}$	
	- $\frac{1}{2}$								
	$\frac{1}{2}$								- $\frac{H_z}{2}$

c.c

$$\langle {}^4E | \vec{S} \cdot \vec{H} | {}^4E \rangle$$

	Γ_8				Γ_6		Γ_7	
	- 3/2	- 1/2	1/2	3/2	- 1/2	1/2	- 1/2	1/2
Γ_8	- 3/2	$\frac{\sqrt{5}}{3} H_z$	$\frac{-\sqrt{5}}{3\sqrt{3}} H^+$			$\frac{\sqrt{5}}{6\sqrt{3}} H^+$		$\frac{\sqrt{5}}{6} H^-$
	- 1/2		$\frac{\sqrt{5}}{9} H_z$	$\frac{-2\sqrt{5}}{3} H^+$		$\frac{\sqrt{5}}{9} H_z$	$\frac{\sqrt{5}}{18} H^+$	
	1/2			$\frac{-\sqrt{5}}{9} H_z$	$\frac{-\sqrt{5}}{3\sqrt{3}} H^+$	$\frac{-\sqrt{5}}{18} H^-$	$\frac{\sqrt{5}}{9} H_z$	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}} H^+$
	3/2				$\frac{-\sqrt{5}}{3} H_z$		$\frac{-\sqrt{5}}{6\sqrt{3}} H^-$	$\frac{-\sqrt{5}}{3} H_z$
Γ_6	- 1/2					$\frac{\sqrt{5}}{9} H_z$	$\frac{-\sqrt{5}}{9} H^+$	
	1/2						$\frac{-\sqrt{5}}{9} H_z$	
Γ_7	- 1/2	c.c						$\frac{-\sqrt{5}}{3} H_z$
	1/2							$\frac{\sqrt{5}}{3} H^+$
								$\frac{\sqrt{5}}{3} H_z$

$$\langle {}^4E | (\sum_i \vec{L}_i) \hat{H} | {}^4T_1 \rangle \langle {}^4T_1 | (\sum_i \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i) | {}^4E \rangle$$

Les éléments de matrice doivent être multipliés par :

$$2 \sum_i \frac{\zeta B_i \gamma_i}{W({}^4E) - W({}^4T_1)}$$

	Γ_8				Γ_6		Γ_7	
	- 3/2	- 1/2	1/2	3/2	- 1/2	1/2	- 1/2	1/2
Γ_8	- 3/2	$\frac{H_z}{\sqrt{21}}$	$\frac{-1}{\sqrt{7}} H^+$	$\frac{2}{\sqrt{21}} H^-$	$\frac{-3}{2\sqrt{7}} H^+$		$\frac{-1}{2\sqrt{21}} H^-$	$\frac{1}{\sqrt{21}} H_z$
	- 1/2		$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{7}} H_z$		$\frac{-\sqrt{3}}{\sqrt{7}} H_z$	$\frac{-\sqrt{3}}{2\sqrt{7}} H^+$		$\frac{1}{2\sqrt{7}} H^-$
	1/2			$\frac{-\sqrt{3}}{\sqrt{7}} H_z$	$\frac{-1}{\sqrt{7}} H^+$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{7}} H^-$	$\frac{-\sqrt{3}}{\sqrt{7}} H_z$	$\frac{-1}{2\sqrt{7}} H^+$
	3/2			$\frac{-H_z}{\sqrt{21}}$		$\frac{3}{2\sqrt{7}} H^-$	$\frac{H_z}{\sqrt{21}}$	$\frac{H^+}{2\sqrt{21}}$
Γ_6	- 1/2				$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{7}} H_z$	$\frac{-\sqrt{3}}{\sqrt{7}} H^+$		
	1/2					$\frac{-\sqrt{3}}{\sqrt{7}} H_z$		
Γ_7	- 1/2		c.c				$\frac{H_z}{\sqrt{21}}$	$\frac{-H^+}{\sqrt{21}}$
	1/2							$\frac{-H_z}{\sqrt{21}}$

$$\langle {}^4E | (\sum_i \vec{t}_i) \cdot \vec{H} | {}^4T_2 \rangle \langle {}^4T_2 | \sum_i \vec{t}_i \cdot \vec{s}_i | {}^4E \rangle$$

Les éléments de matrice doivent être multipliés par :

$$2 \sum_j \frac{\zeta_i' j^{\beta'} j}{W({}^4E) - W({}^4T_2)}$$

Appendice 4 -

Fonctions adaptées à la symétrie C_{3v} .

$$|1,1\rangle' : |1,1\rangle$$

Terme P : $|1,0\rangle' : |1,0\rangle$

$$|1,-1\rangle' : |1,-1\rangle$$

$$|1,1\rangle' = \frac{1}{\sqrt{3}} |3,1\rangle + \sqrt{\frac{5}{6}} |3,-2\rangle$$

Terme F : $|1,0\rangle' = \sqrt{\frac{5}{18}} |3,3\rangle - \sqrt{\frac{8}{18}} |3,0\rangle - \sqrt{\frac{5}{18}} |3,-3\rangle$

$$|1,-1\rangle' = \frac{1}{\sqrt{6}} |3,-1\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} |3,2\rangle$$

$$|1,1\rangle' = -\sqrt{\frac{4}{18}} |4,4\rangle + \sqrt{\frac{7}{18}} |4,1\rangle + \sqrt{\frac{7}{18}} |4,-2\rangle$$

Terme G : $|1,0\rangle' = \frac{1}{\sqrt{2}} |4,3\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |4,-3\rangle$

$$|1,-1\rangle' = -\sqrt{\frac{4}{18}} |4,-4\rangle - \sqrt{\frac{7}{18}} |4,-1\rangle + \sqrt{\frac{7}{18}} |4,2\rangle$$

Le repère est celui défini au chapitre III-A-5-a ($O\vec{X}||[11\bar{2}]$, $O\vec{Y}||[\bar{1}10]$, $O\vec{Z}||[111]$).

Le prime signifie que les fonctions se transforment comme les harmoniques sphériques Y_1^m pour les rotations du groupe C_{3v} . Les fonctions déterminantales utilisées pour les termes spectroscopiques sont celles de J.C. Slater :

$$|1,1,\frac{3}{2},\frac{3}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}} [\sqrt{2}|2,\bar{2},0,-1,-2\rangle + \sqrt{3}|2,1,\bar{1},-1,-2\rangle + \sqrt{3}|2,1,0,\bar{0},-2\rangle + \sqrt{2}|2,1,0,-1,-\bar{1}\rangle]$$

$$|3,3,\frac{3}{2},\frac{3}{2}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} [|2,\bar{2},1,0,-2\rangle + |2,1,\bar{1},0,-1\rangle]$$

$$|4,4,\frac{3}{2},\frac{3}{2}\rangle = |2,2,1,0,-1\rangle$$

Appendice 5 -

Calcul des forces d'oscillateur pour la transition ${}^6A_1 \rightarrow \{{}^4E, {}^4A_1\}$

1 - TRANSITION ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$. DIPOLAIRE ELECTRIQUE.

		Γ_6		Γ_7		Γ_8	
		$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$
Γ_7	$\frac{1}{2}$	$\frac{-1}{\sqrt{6}}$				$\frac{-1}{\sqrt{6}}$	
	$-\frac{1}{2}$		$\frac{1}{\sqrt{6}}$			$\frac{-1}{\sqrt{6}}$	
	$\frac{3}{2}$		$\frac{1}{\sqrt{30}}$			$\frac{-1}{\sqrt{30}}$	
Γ_8	$\frac{1}{2}$			$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{10}}$			$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{10}}$
	$-\frac{1}{2}$			$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{10}}$	$\frac{-\sqrt{3}}{\sqrt{10}}$		
	$-\frac{3}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{30}}$				$\frac{1}{\sqrt{30}}$	

$$P_O^1 = z$$

		Γ_6		Γ_7		Γ_8		
		$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$
Γ_7	$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{\sqrt{3}}$				$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	
	$-\frac{1}{2}$							$\frac{1}{2}$
	$\frac{3}{2}$			$\frac{3}{2\sqrt{5}}$				$\frac{-1}{\sqrt{5}}$
Γ_8	$\frac{1}{2}$				$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}}$			
	$-\frac{1}{2}$	$\frac{-1}{2\sqrt{5}}$				$\frac{1}{\sqrt{5}}$		
	$-\frac{3}{2}$		$\frac{1}{2\sqrt{15}}$				$\frac{-2}{\sqrt{15}}$	

$$p_1^1 = \frac{-(x+iy)}{\sqrt{2}}$$

		Γ_6		Γ_7		Γ_8		
		$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$
Γ_7	$\frac{1}{2}$					$\frac{1}{2}$		
	$-\frac{1}{2}$	$\frac{-1}{\sqrt{3}}$					$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	
	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2\sqrt{15}}$					$\frac{2}{\sqrt{15}}$	
Γ_8	$\frac{1}{2}$		$\frac{-1}{2\sqrt{5}}$					$\frac{-1}{\sqrt{5}}$
	$-\frac{1}{2}$			$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}}$				
	$-\frac{3}{2}$				$\frac{3}{2\sqrt{5}}$	$\frac{1}{\sqrt{5}}$		

$$p_{-1}^1 = \frac{x-iy}{\sqrt{2}}$$

x,y,z se réfèrent aux axes cristallins cubiques ([100] , [010] , [001]).

Les coefficients de ces tableaux doivent être multipliés par M tel que :

$$M = \sqrt{5} \left[p_{\alpha\beta} \left(\frac{3}{735} \sqrt{210} \langle r^2 \rangle B_{2eq}^2 + \frac{13}{147} \sqrt{14} \langle r^4 \rangle B_{4eq}^2 \right) + p_{\alpha\alpha} \frac{2}{21} \sqrt{14} \langle r^4 \rangle B_{4eq}^2 \right]$$

$$\langle r^2 \rangle B_{2eq}^2 / \langle r^4 \rangle B_{4eq}^2 = \sqrt{5} / 9\sqrt{3}$$

B_{2eq}^m et B_{4eq}^m sont les champs pairs équivalents formés à partir du champ cubique impair et de l'opérateur de transition dipolaire électrique. La probabilité de transition entre 6A_1 et $\Gamma_7({}^4E)$ est :

$$\sigma[({}^6A_1) \rightarrow \Gamma_7({}^4E)] = \frac{9}{5} |M|^2$$

2 - TRANSITION DIPOLAIRE ELECTRIQUE ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$:

$$\sigma[({}^6A_1) \rightarrow ({}^4A_1)] = 6\zeta^4 N^2 \left(\left| -\frac{2}{63} \sqrt{15} \langle r^2 \rangle B_{2eq}^2 + \frac{5}{126} \langle r^4 \rangle B_{4eq}^2 \right|^2 + \left| -\frac{2}{21} \sqrt{3} \langle r^2 \rangle B_{2eq}^2 + \frac{1}{42} \sqrt{5} \langle r^4 \rangle B_{4eq}^2 \right|^2 + \left| +\frac{7}{32} \sqrt{3} \langle r^2 \rangle B_{2eq}^2 - \frac{1}{14} \sqrt{5} \langle r^4 \rangle B_{4eq}^2 \right|^2 \right)$$

avec :

$$N = \frac{\sqrt{30}}{2} p_{\alpha\gamma} p'_{\beta\beta} + \frac{4\sqrt{42}}{7} p_{\alpha\beta} p'_{\alpha\beta} - \frac{5\sqrt{14}}{14} p_{\alpha\beta} p'_{\beta\gamma} + \sqrt{42} p_{\alpha\alpha} p'_{\alpha\beta}$$

Les p et p' sont définis au chapitre I.

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION -

- /1/ F.A. KROGER - Physica 6 , 369 (1939)
- /2/ D. LANGER, S. IBUKI - Phys. Rev. 138 A 809 (1965)
- /3/ T. KODA, S. SHIONOYA, M. ICHIKAWA, S. MINOMURA - J. Phys. Chem. Solids 27 1577 (1966)
- /4/ V.V. YREMENKO, Y.A. POPKOV - Ukrayin Fiz. Zh. 11 , 4 , 395 (1966)
- /5/ J. SCHNEIDER, S.R. SIRCAR, A. RAUBER - Z. Naturforsch 18a , 980 (1963)
- /6/ W.M. WALSH - Phys. Rev. 122 , 3 , 762 (1963)

CHAPITRE I -

- /1/ R.W.H. STEVENSON - Phonons in perfect lattices and in lattices with point imperfections. Oliver and Boyd (1966)
- /2/ G.H. DIEKE - Quantum electronics J.R. Singer Columbia University Press N.Y. (1961)
- /3/ Y. TANABE, S. SUGANO - J. Phys. Soc. Jap. 9 , 753 , (1954)
- /4/ E. ALEXANDER, L.H. KALMAN, S. MARDIX, I.T. STEINBERGER - Phil. Mag. 1237 (1970)
- /5/ R.W.G. WYCKOFF - Vol. 1 John Wiley and Sons N.Y. (1963)
- /6/ T. BUCH, B. CLERJAUD, B. LAMBERT, P. KOVACS - Phys. Rev. B , 7 , 1 , 184 (1973)
- /7/ B. LAMBERT, T. BUCH, A. GEOFFROY - Phys. Rev. B , 8 , 2 , 863 (1973)
- /8/ J.C. SLATER - Quantum Theory of Atomic Structure Mc Graw-Hill (1960)
- /9/ J.S. GRIFFITH - Theory of transition metal ions. Cambridge University Press (1964)
- /10/ O. GARCIA - RIQUELME - Opt. Pm. Appl. 1 ; 53 , (1968)
- /11/ C.K. JORGENSEN - Orbitals in atoms and molecules Acad. Press (1962)
- /12/ W.F. HAGSTON - Proc. Phys. Soc. 92 , 1096 , (1967)

CHAPITRE II -

- /1/ L.E. ORGEL - J. Chem. Phys. 23 1004 (1955)
- /2/ D. LANGER, S. IBUKI - Phys. Rev. 138 A 809 (1965)
- /3/ D. LANGER, H.J. RICHTER - Phys. Rev. 146 , 554 (1966)
- /4/ R. PARROT, C. BLANCHARD - Phys. Rev. B 6 n° 10 3992 (1972)
- /5/ C. BLANCHARD, A. LANDI, R. PARROT, C. NAUD, R. ROMESTAIN -
Physics Letters 44 n° 1 , 17 (1973)
- /6/ B. LAMBERT, T. BUCH, A. GEOFFROY - Phys. Rev. B 8 n° 2, 863 (1973)
- /7/ S. KOIDE, M.H.L. PRYCE - Phil. Mag. 3 , 607 (1958)
- /8/ C. BLANCHARD, R. PARROT - Solid State Comm. 10 413 (1972)
- /9/ L.H. HALL - Group theory and symmetry in chemistry Mc Graw-Hill
(1969)
- /10/ J.S. GRIFFITH - The irreducible tensor method for molecular
symmetry groups, Prentice-Hall Inc. (1962)
- /11/ J.C. SLATER - Quantum theory of Atomic Structure Mc Graw-Hill
Book Company (1960)
- /12/ M.H.L. PRYCE - Phys. Rev. 80 1107 (1950)
- /13/ J.S. GRIFFITH - The theory of transition metal ions Cambridge
University Press (1964)
- /14/ T. KODA, S. SHIONOYA, M. ICHIKAWA, S. MINOMURA - J. Phys. Chem.
Sol. 27 , 1577 (1966)
- /15/ M. BLUME, R. ORBACH - Phys. Rev. 127 , 5 , 1587 (1962)
- /16/ B.R. JUDD - Phys. Rev. 127 , 750 (1962)
- /17/ Selected constants relative to semi-conductors, Pergamon Press
(1961)
- /18/ A. KIEL - Phys. Rev. 148 , 247 (1966)
- /19/ S. SUGANO, Y. TANABE, - J. of Phys. Soc. Jap. 13 n° 8, 880 (1958)
- /20/ R. PARROT, C. BLANCHARD - Phys. Rev. B5 , 819 (1972)
- /21/ J. SCHNEIDER, S.R. SIRCAR, A. RAUBER, - Z. Naturforsch. 18a , 980
(1963)
- /22/ C. BARTHOU - Compt. Rend. Acad. Sciences Paris 271 , 966 , (1970)
- /23/ F.A. KROGER - Physica 6 , 369 (1939)
- /24/ R.H. BUBE - Phys. Rev. 90 , 70 (1953)
- /25/ G. RACAH - Phys. Rev. 63 , 9 , 367 (1943)
- /26/ V.V. YREMENKO, Y.A. POPKOV - Ukrayin. Fiz. Zh. 11 , 4 , 395 (1966)

CHAPITRE III -

- /1/ E.R. FEHER - Phys. Rev. 136 A 145, (1964)
- /2/ E.R. FEHER, M.D. STURGE - Phys. Rev. 172 , 244, (1968)
- /3/ R. CALVO, C. FAINSTEIN, S.B. OSEROFF, M.C. TERRITE - Phys. Lett. A30 , 287 (1969)
- /4/ R.R. SHARMA, T.P. DAS, R. ORBACH - Phys. Rev. 149 , 257 (1966)
- /5/ R.R. SHARMA, T.P. DAS, R. ORBACH - Phys. Rev. 155 , 338 (1967)
- /6/ R.R. SHARMA, T.P. DAS, R. ORBACH - Phys. Rev. 171 , 378 (1968)
- /7/ P.S. HAN, T.P. DAS, M.F. RETTIG - J. Chem. Phys. 56 , 3861 (1972)
- /8/ D. SMITH, J.H.M. THORNLEY - Proc. Phys. Soc. 89 , 779 (1966)
- /9/ J. SCHNEIDER, S.R. SIRCAR, A. RAUBER - Z. Naturf. 18a , 980(1963)
- /10/ R. PARROT, C. BLANCHARD, D. BOULANGER - Phys. Lett. 34A , 2 , 109 (1971)
- /11/ A. RAUBER, J. SCHNEIDER - Z. Naturf. 17a , 266 (1962)
- /12/ R. PARROT, G. TRONCHE - Phys. Stat. Sol. 41 , 217 , (1970)
- /13/ C. BLANCHARD, R. PARROT, D. BOULANGER - Phys. Lett. 36A , 3 , 179 (1971)
- /14/ B. LAMBERT, T. BUCH, B. CLERJAUD - Solid State Comm. 10 , 25 , (1972)
- /15/ J. KONDO - Prog. Theor. Phys. (Kyoto) 28 , 6 , 1026 (1962)
- /16/ A.M. LEUSHIN - Sov. Phys. Solid State 5 , 2 , 440, (1963)
- /17/ M. BLUME, R. ORBACH - Phys. Rev. 127 , 5 , 1587 (1962)
- /18/ R.R. SHARMA - Phys. Rev. B3 , 1 , 76 (1971)
- /19/ B.R. JUDD - Phys. Rev. 127 , 750 , (1962)
- /20/ J.S. GRIFFITH - The theory of transition metal ions Cambridge University Press (1964)
- /21/ J.C. SLATER - Quantum Theory of Atomic Structure - Mc Graw-Hill Book Compagny (1960)
- /22/ J.F. NYE - Propriétés physiques des cristaux - Dunod (1961)
- /23/ Selected constants relative to semi-conductors (Pergamon Press 1961)
- /24/ C. BLANCHARD, R. PARROT, D. BOULANGER - Phys. Rev. B7 , 9 , 4072 (1973)
- /25/ A. KIEL - Phys. Rev. 148 , 247 (1966)
- /26/ B.R. JUDD - Phys. Rev. 127 , 750 , (1962)
- /27/ G.S. OFELT - J. Chem. Phys. 37 , 511 , (1962)
- /28/ R. PARROT, C. BLANCHARD - Phys. Rev. B5 , 819 , (1972)

- /29/ T. BUCH, B. CLERJAUD, B. LAMBERT, P. KOVACS - Phys. Rev. B7 , 1, 184 , (1973)
- /30/ B. LAMBERT, T. BUCH, A. GEOFFROY, P. KOVACS - Solids State Comm. 12 , 147 , (1973)
- /31/ M. BLUME, R. ORBACH - Phys. Rev. 127 , 5 , (1962)
- /32/ M. AVEN, J.S. PRENER - Physics and Chemistry of II - VI compounds (North-Holland, Amsterdam 1967)
- /33/ DON-BERLIN COURT, H. JAFFE, L.R. SHIOZAWA - Phys. Rev. 129 , 3 , 1009 , (1963)
- /34/ I.B. KOPYAKOV, G.S. PADO - Fiz. Tverd-Tela 9 , 2173, (1967)
(Sov. Phys. Sol. State 9 , 8 , 1707 , (1968))
- /35/ S.P. KELLER, I.L. GELLES, W.V. SMITH - Phys. Rev. 110 , 850 (1958)
- /36/ H. WATANABE - Prog. Theor. Phys. 18 , 405 , (1957)
- /37/ C. BARTHOU - C. R. Acad. Sci. Paris 271 , 966, (1970)
- /38/ R. PARROT - Thèse d'état Juin 1971
- /39/ LANDOLT BORNSTEIN - TABELLEN , 1 , 4 , 521 , (1958)
- /40/ A. KIEL, W.B. MIMS - Phys. Rev. B1 , 7 , 2935 (1970)
- /41/ M.J.D. POWEL, J.R. GABRIEL, D.F. JOHNSTON - Phys. Rev. Lett. 5 , 4 , 145, (1960)
- /42/ H. WATANABE - Prog. Theor. Phys. 18 , 405 , (1957)
- /43/ C.E. MOORE - Atomic Energy Levels Natl. Bur. Std (U.S.)
- /44/ B. CLERJAUD, B. LAMBERT, R. ROMESTAIN - Phys. Lett. 42A , 5 , 341 , (1973)
- /45/ R. PARROT (à paraître).

APPENDICES -

- /1/ J.H. VAN VLECK - J. of Chem. Phys. 7 , 72 , (1939)
- /2/ J.H. VAN VLECK - Phys. 57 , 426 , (1940)
- /3/ G. HERZBERG - Molecular spectra and molecular structure.
T II-D. Van Nostrand Company Inc. (1964)
- /4/ J.F. NYE - Propriétés physiques des cristaux - Dunod (1961)
- /5/ R. PARROT - Thèse d'état Paris Juin 1971

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Marseille, le 22 Mars 1974

Le Président,

F. BOREL

